

BK

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-2278

(43)公開日 平成5年(1993)1月8日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 3 G 5/06

識別記号

3 7 2

庁内整理番号

8305-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 27 頁)

(21)出願番号 特願平3-178688

(22)出願日 平成3年(1991)6月24日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 鈴木 真一

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

(72)発明者 伊丹 明彦

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

(72)発明者 渡邊 一雅

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

(74)代理人 弁理士 市之瀬 宮夫

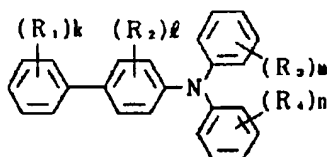
(54)【発明の名称】 電子写真感光体

(57)【要約】 (修正有)

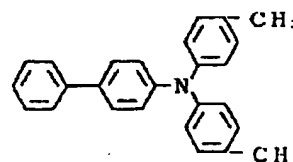
【目的】 高感度で帯電性に優れ、かつ反転現象においても良好な画像が得られる電子写真感光体を提供することを目的とする。

【構成】 本発明は、導電性支持体上に、電荷発生物質及び電荷輸送物質を含有する感光層を設けてなる電子写真感光体において、電荷発生物質としてCuK α 特性X線(波長1.541Å)に対するブラッグ角2 θ の27.2° \pm 0.2°に主たる明瞭なピークを有するチタニルフタロシアンとバナジルフタロシアンの混晶を含有し、かつ下記一般式I又はIIで表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体に関する。

一般式 I



例えば



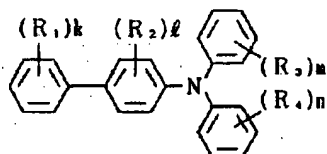
BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に、電荷発生物質及び電荷輸送物質を含有する感光層を設けてなる電子写真感光体において、電荷発生物質としてCuK α 特性X線（波長1.541Å）に対するブラッグ角2 θ の27.2° \pm 0.2°に主たる明瞭なピークを有するチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を含有し、かつ下記一般式〔I〕で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化1】

一般式〔I〕

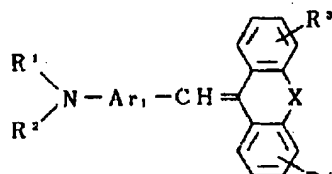


(R₁, R₃及びR₄はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アールオキシ基、メチレンジオキシ基、置換もしくは無置換のアルキル基、又は置換もしくは無置換のアリール基を表わし、R₂は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、又は置換もしくは無置換のアルキル基を表わす。またk, l, m及びnはそれぞれ1, 2, 3又は4の整数を表わし、2以上の整数を表わす時、前記R₁, R₂, R₃及びR₄はそれぞれ同一でも異なってもよい。)

【請求項2】 導電性支持体上に、電荷発生物質及び電荷輸送物質を含有する感光層を設けてなる電子写真感光体において、電荷発生物質としてCuK α 特性X線（波長1.541Å）に対するブラッグ角2 θ の27.2° \pm 0.2°に主たる明瞭なピークを有するチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を含有し、かつ下記一般式〔II〕で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化2】

一般式〔II〕



（式中Xは-CH₂CH₂-, -CH=CH-, -CH₂一、酸素原子、硫黄原子を表わし、R¹およびR²はそれぞれアルキル基、アラルキル基、芳香環基または複素環基を表わし、R³およびR⁴はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を表わす。またAr₁は2価の芳香環または複素環を表わす。）

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真感光体に関し、特に光導電性材料として特定の結晶型を有するチタニル

フタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を用い、プリンタ、複写機等に有効であつて、かつ露光手段として半導体レーザ光及びLED光等を用いて像形成を行うときにも好適な電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来技術】 近年、光導電性材料の研究が盛んに行われており、電子写真感光体をはじめとして太陽電池、イメージセンサなどの光電変換素子として応用されている。従来、これらの光導電性材料としては主として無機系の材料が用いられ、例えば電子写真感光体においてはセレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム等の無機光導電性材料を主成分とする感光層を設けた無機感光体が広く使用されてきた。

【0003】 しかしながら、このような無機感光体は複写機、プリンター等の電子写真感光体として要求される光感度、熱安定性、耐湿性、耐久性等の特性において必ずしも満足できるものではなかった。例えばセレンは熱や指紋の汚れ等により結晶化するために電子写真感光体としての特性が劣化しやすい。また、硫化カドミウムを用いた電子写真感光体は耐湿性、耐久性に劣り、また、酸化亜鉛を用いた電子写真感光体も耐久性に問題がある。

【0004】 更に近年、環境問題が特に重要視されているがセレン、硫化カドミウム等の電子写真感光体は毒性の点で製造上、取扱上の制約が大きいという欠点を有している。

【0005】 このような無機光導電性材料の欠点を改善するために種々の有機光導電性材料が注目されるようになり、電子写真感光体の感光層等に使用することが試みられるなど近年活発に研究が行われている。例えば特公昭50-10496号にはポリビニルカルバゾールとトリニトロフルオレノンを含む感光層を有する有機感光体が記載されている。しかしながらこの感光体は感度及び耐久性において十分なものではない。そのため電荷発生機能と電荷輸送機能を異なる物質に個別に分担させた機能分離型の電子写真感光体が開発された。

【0006】 このような電子写真感光体においては、材料を広い範囲で選択できるので任意の特性を得やすく、そのため高感度、高耐久の優れた有機感光体が得られることが期待されている。

【0007】 このような機能分離型の電子写真感光体の電荷発生物質及び電荷輸送物質として種々の有機化合物が提案されているが、特に電荷発生物質は感光体の基本的な特性を支配する重要な機能を担っている。その電荷発生物質としてはこれまでジプロモアンソロンに代表される多環キノン化合物、ピリリウム化合物及びピリリウム化合物の共晶錯体、スクエアリウム化合物、フタロシアニン化合物、アゾ化合物などの光導電性物質が実用化されてきた。

【0008】 更に電子写真感光体により高い感度を与え

るためには高い電荷発生効率を持つ電荷発生物質も必要である。この点について近年、フタロシアニン化合物は優れた光導電性材料として注目され、活発に研究が行われている。

【0009】フタロシアニン化合物は、中心金属の種類や結晶型の違いによりスペクトルや光導電性などの各種物性が変化することが知られている。例えば、銅フタロシアニンには α 、 β 、 γ 、 ϵ 型の結晶型が存在し、これらの結晶型が異なることにより電子写真特性に大きな差があることが報告されている。(澤田 学、「染料と薬品」、24(6)、122(1979))

【0010】また、近年特にチタニルフタロシアニンが注目されているが、チタニルフタロシアニンについてもA、B、C、Y型と呼ばれる4つの主な結晶型が報告されている。しかしながら特開昭62-67094号のA型、特開昭61-239248号記載のB型、特開昭62-256865号記載のC型チタニルフタロシアニンは帯電性、電子写真感度ともに未だ不十分な点がある。また最近発表されたY型チタニルフタロシアニン(織田ら、「電子写真学会誌」、29(3)、250、(1990))は高感度であるが帯電性に関してはまだ不十分な点もあり、帯電性が良好でかつ高感度な電荷発生物質の開発が望まれている。

【0011】またバナジルフタロシアニンについても数多くの報告があり、感光体としては例えば特開平1-217074号に記載のチタニルフタロシアニンのB型結晶に相当する結晶型や特開平1-204968号に記載のA型に相当する結晶型を含んだ感光体についての報告がある。しかしこれらの結晶型では十分な感度は得られない。更に特開平1-268763号にはチタニルフタロシアニンの特開昭62-67094号の比較例に記載の結晶型と類似のブラッグ角 2θ の 27.2° にピークを有する結晶型が記載されているが、この結晶型も感度の点で不十分である。これはバナジルフタロシアニンもチタニルフタロシアニンと同様、単に 27.2° にピークを有する結晶は三次元的な結晶配列を考えると 9.5° に明瞭なピークを有する高感度のチタニルフタロシアニンのY型結晶の結晶配列とは異なっているためである。このようにバナジルフタロシアニンについても高感度な特性の得られる結晶型は報告されていないのが現状である。

【0012】また、近年単一のフタロシアニンだけでなく複数のフタロシアニンを用いて特定の結晶配列を形成させるというフタロシアニンの混晶が報告されている。この混晶は単なる複数のフタロシアニンの混合とは異なり、混晶を形成することによって単一のフタロシアニンとは異なった特性を得られるという利点がある。このフタロシアニンの混晶の例としては例えば特開平2-84661号には2種以上のフタロシアニンを気相状態を経て基盤上に再凝集させるフタロシアニンの共蒸着による混晶の形成が開示されている。しかしながらこれに開示されている結晶型の銅フタロシアニンと無金属フタロシアニン

の混晶やチタニルフタロシアニンと無金属フタロシアニンの混晶は感度が低いという問題がある。また特開平2-20763号に記載されている蒸着によるチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶はチタニルフタロシアニンのA型及びB型に相当する結晶型を示している。しかしながらこれらの結晶型では感度の点で不十分である。このように混晶においても要求される特性を満足するためには混晶を構成するフタロシアニンの種類や結晶型の選択が重要である。そのためには材料の選択だけではなく特定の結晶型を得るための結晶制御技術も重要で現在知られている蒸着による混晶の形成方法以外の結晶変換技術の開発も望まれている。

【0013】

【発明が解決すべき課題】一般にフタロシアニンを電子写真感光体に用いる場合、中心金属の種類や結晶型によって特性は著しく変化することは良く知られている。したがって、電子写真感光体用のフタロシアニンとしては帯電性が良好で高い感度を有する安定な結晶型が必要である。一方、ブラッグ角 2θ の $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ にピークを有するチタニルフタロシアニンは公知の光導電性物質の中では極めて高い感度を有していることは良く知られているが、このチタニルフタロシアニンを電子写真感光体に用いた場合には帯電性が不十分で、高い特性が要求される電子写真感光体においては高い感度を維持し、さらに帯電性の優れた電荷発生物質が望まれる。

【0014】本発明は上記問題点を解決すべくなされたものであり、本発明は帯電性に優れ高感度でかつ反転現象において良好な画像が得られる電子写真感光体を提供することを目的とする。

【0015】

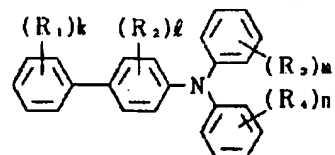
【課題を解決するための手段】すなわち本発明の目的は、導電性支持体上に、電荷発生物質及び電荷輸送物質を含有する感光層を設けてなる電子写真感光体において、電荷発生物質としてCuK α 特性X線(波長1.541Å)に対するブラッグ角 2θ の $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ に主たる明瞭なピークを有するチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を含有し、かつ下記一般式

【I】で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体によって達成される。

【0016】

【化3】

一般式【I】



(R₁、R₃及びR₄はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アリールオキシ基、メチレンジオキシ基、置換もしくは無置

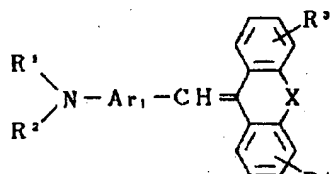
換のアルキル基、又は置換もしくは無置換のアリール基を表わし、 R_2 は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、又は置換もしくは無置換のアルキル基を表わす。また k 、 l 、 m 及び n はそれぞれ1、2、3又は4の整数を表わし、2以上の整数を表わす時、前記 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 はそれぞれ同一でも異なってもよい。）

【0017】また本発明の目的は、導電性支持体上に、電荷発生物質及び電荷輸送物質を含有する感光層を設けてなる電子写真感光体において、電荷発生物質としてCuK α 特性X線（波長1.541Å）に対するブラッグ角 2θ の $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ に主たる明瞭なピークを有するチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を含有し、かつ下記一般式【II】で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体によって達成される。

【0018】

【化4】

一般式【II】



（式中Xは $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、酸素原子、硫黄原子を表わし、 R^1 および R^2 はそれぞれアルキル基、アラルキル基、芳香環基または複素環基を表わし、 R^3 および R^4 はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を表わす。また Ar_1 は2価の芳香環または複素環を表わす。）

【0019】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられるフタロシアニンの混晶について、まず混晶とは一般に2種またはそれ以上の物質が混合し、均一な溶相となった結晶をつくる場合、その結晶のことをいうが、ミョウバン類に見られるような同形の塩や結晶格子が類似、或いは原子半径のあまり変わらない金属間においては混晶が形成されることが知られている。本発明に係

る結晶型をとるフタロシアニンの混晶についても良く似た傾向が見られ、チタニルフタロシアニンと比較的類似の構造のものが混晶を形成しやすい傾向が見られた。チタニルフタロシアニンはW. Hillerらによって結晶構造解析がなされており（Z. Kristallogr., 159, 173 (1982)）その構造は $\text{Ti}=\text{O}$ がフタロシアニン環の共役平面に対して上方に突き出たような構造をしている。

【0020】このチタニルフタロシアニンに対して例えば平面構造を有する無金属フタロシアニンとの間では結晶純度の高い本発明に係る結晶型の混晶を得るのは困難で、本発明に係る結晶型に他の結晶が混入してくるなどの問題が生じ、性能低下の原因となりやすい。一方、バナジルフタロシアニンにおいても結晶構造解析がなされており（R. Ziolo et al., J. Chem. Soc. Dalton, 2300 (1980)）、チタニルフタロシアニンとは $\text{Ti}=\text{O}$ 結合と $\text{V}=\text{O}$ 結合にわずかに違いはあるものの良く似た立体構造をとっていることが報告されている。したがって、バナジルフタロシアニンはチタニルフタロシアニンと混晶を形成するのに有利な立体構造を有していると考えられ、実際にバナジルフタロシアニンにおいて他のいくつかのフタロシアニンとは異なり、本発明に係る結晶型の混晶を得ることができた。

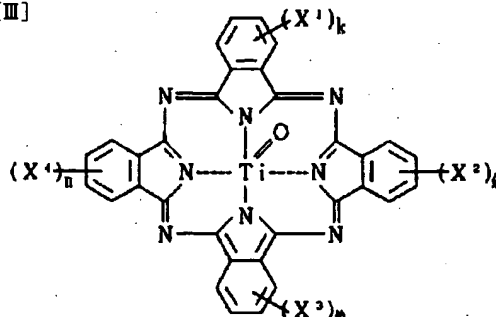
【0021】本発明に係るチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶の結晶型としては、CuK α の特性X線（波長1.541Å）に対するブラッグ角 2θ の $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ に主たる明瞭なピークを有しているものはすべて含まれるが、なかでも $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ 以外にも $9.6^\circ \pm 0.2^\circ$ 或いは $9.0^\circ \pm 0.2^\circ$ に明瞭なピークを有している結晶型が望ましい。本発明においては、 $9.6^\circ \pm 0.2^\circ$ 及び $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ に明瞭なピークを有する混晶の結晶型が最も望ましい。

【0022】本発明に好ましく用いられるチタニルフタロシアニンは例えば下記一般式【III】で表される。

【0023】

【化5】

一般式【III】



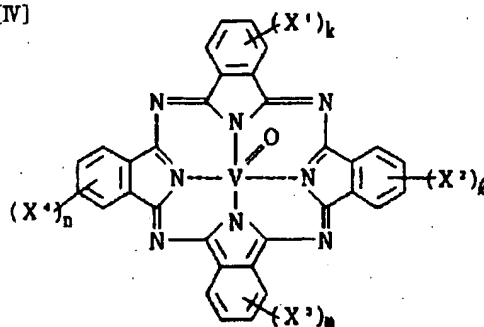
（式中 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、或いはアルコキシ基、アリールオキシ基を表し、 k 、 l 、 m 及び n はそれぞれ0～4の整数を表す。）

【0024】また、本発明に好ましく用いられるバナジルフタロシアニンは下記一般式【IV】で表される。

【0025】

【化6】

一般式 [IV]



(式中 X^1 , X^2 , X^3 及び X^4 はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、或いはアルコキシル基、アリーロキシ基を表し、 k , l , m および n はそれぞれ 0 ~ 4 の整数を表す。)

【0026】X線回折スペクトルは下記条件で測定され、ここでいうピークとは、ノイズとは異なった明瞭な鋭角の突出部のことを示す。

【0027】X線回折スペクトル測定条件

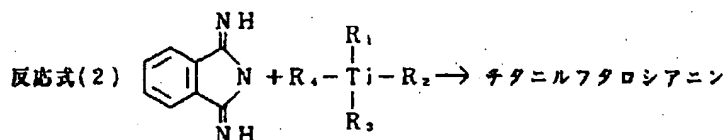
X線管球	Cu
電圧	40.0 KV
電流	100 mA

スタート角度	6.0 deg.
ストップ角度	35.0 deg.
ステップ角度	0.02 deg.
測定時間	0.50 sec.

【0028】本発明に用いられるチタニルフタロシアニンの合成には種々の方法を用いることができるが、代表的には次の反応式(1)或いは(2)に従って合成することができる。

【0029】

【化7】



但し式中、 $R_1 \sim R_4$ は脱離基を表す。

【0030】本発明に用いられるバナジルフタロシアニンはチタニルフタロシアニンと同様にo-フタロニトリルや1, 3-ジイミノイソインドリンと五酸化バナジウム、アセチルアセトンバナジウムに代表されるバナジウム試薬を1-クロロナフタレン等の不活性溶媒中で反応させることにより得ることができる。

【0031】上記のようにして得られたチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶の形成は従来技術としては共蒸着の方法のみが知られているにすぎなかったが、本発明者らは詳細な検討の結果、そのほかにも溶媒中に均一に溶解させた後析出させる方法、或いは固体状態にて混合後、ミリング等の尖断力を付与する方法などによっても混晶の形成が可能であることが判った。

【0032】具体的には再結晶、再沈、アシッドペースト処理、或いは乾式又は湿式によるミリングによる方法などが挙げられるが、このような混晶の形成法の確立により本発明に係る結晶型を得るに至った。しかしながら混晶を形成させる方法はこれらの方法に限定されるもの

ではない。

【0033】次に本発明に用いられる結晶型のチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を得る方法を例示的に示す。例えば通常のアシッドペースト処理により任意の結晶型のチタニルフタロシアニン及びバナジルフタロシアニンを濃硫酸に溶解し、その硫酸溶液を水にあげて析出した結晶を濾取する方法、或いは任意の結晶型のチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンを混合し、その混合物をミリング等の機械的な力により粉碎する方法などによってチタニルフタロシアニン-バナジルフタロシアニンより構成されるアモルファス結晶を得ることができる。アシッドペースト処理によるアモルファス化は一般的な条件にて達成され、この場合フタロシアニンに対する濃硫酸の重量比は特に限定されないが、5倍から200倍程度が望ましい。また、濃硫酸に対する水あけに用いる水の量は重量比で通常、5倍から100倍程度が望ましい。更に、フタロシアニンを濃硫酸に溶解する温度は5℃以下、水あけ温度は通常0℃以上50℃以下が望ましい。

【0034】次いでこのアモルファス結晶を特定の有機

溶媒で処理することによって本発明に用いられる結晶型を得ることができる。用いられる有機溶媒としては炭化水素系溶媒、芳香族系溶媒、ハロゲン系溶媒、アルコール、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、有機酸、有機アミン類、複素環化合物などが挙げられるが、必要に応じてスルホン酸やトリクロ酢酸等の酸を添加してもよい。一方、アモルファス結晶の状態は水分を含んだウェットペーストの状態或いは水分を含んでいない乾燥状態のものどちらも用いることができるが、これは処理する有機溶媒の種類や目的によって選択する事ができる。さらにこの溶媒処理においては必要に応じて加熱あるいはミリング処理等の操作を行うことができる。またこのような結晶処理は必要に応じて繰り返し行なっても構わない。しかしながら結晶変換の方法は必ずしもこのような方法に限定されるものではない。

【0035】本発明に用いられるチタニルフタロシアンとバナジルフタロシアニンの混晶におけるチタニルフタロシアンとバナジルフタロシアニンの組成比は両方のフタロシアンが存在していれば特に限定されないが、チタニルフタロシアニンの存在比は50%以上であることが望ましく、さらに望ましくはチタニルフタロシアニンの存在比が80%以上であり、特にチタニルフタロシアニンの存在比が90%以上であることが最も望ましい。存在比は全重量に対するチタニルフタロシアニンの重量比で表す。

【0036】本発明の電子写真感光体は上記のチタニルフタロシアンとバナジルフタロシアニンの混晶の他に他の光導電性物質を併用してもよい。他の光導電性物質としてはA、B、C、アモルファス、その他Y型に代表されるブラッグ角 2θ の 27.2° にピークを有する各チタニルフタロシアンやバナジルフタロシアン、更には無金属フタロシアニンの各結晶型、銅フタロシアン等に代表される各種の金属フタロシアン、ナフタロシアン、その他ポルフィリン誘導体、アゾ化合物、ジプロモアンスアンスロンに代表される多環キノン化合物、ピリウム化合物及びピリウム化合物の共晶錯体、スクエアリウム化合物などが挙げられる。

【0037】本発明では、電荷輸送物質として前記一般式[I]或いは一般式[II]で表される化合物の少なくとも一種が用いられる。

【0038】前記一般式[I]において、 R_1 、 R_2 、 R_3 又は R_4 で表わされるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられ、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。 R_1 、 R_3 又は R_4 で表わされるアリール基としてはフェニル基、ナフチル基、アントラセン、ピレン等の縮合多環基等が挙げられる。

【0039】一般式[II]において、 R^1 、 R^2 、 R^3 又は R^4 で表わされるアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。 R^1 又は R^2 で表わされるアラルキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基、メチルベンジル基、ナフチルメチル基等が挙げられ、芳香環基としてはフェニル、ナフチル、ビフェニル、等が挙げられ、複素環基としてはピリジル、キノリル、チエニル、フリル等が挙げられる。

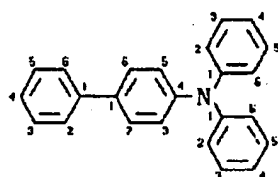
【0040】 R^3 又は R^4 で表わされるアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられ、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。また Ar_1 で表わされる2価の芳香環又は複素環としてはフェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる。

【0041】これらの各基は置換基を有していてもよく、置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基、ハロゲン原子等が挙げられ、これらの基は更に置換されていてもよい。

【0042】以下に本発明に好ましく用いられる一般式[I]又は一般式[II]で表わされる化合物を示すが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

【0043】

【化8】



化合物 No	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1-1	H	H	4-C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	H
2	H	H	4-CH ₃	4-CH ₃
3	H	H	3-CH ₃	3-CH ₃
4	H	H	2-CH ₃	2-CH ₃
5	H	H	4-CH ₃	H
6	H	H	4-C ₂ H ₅	4-C ₂ H ₅
7	H	H	4-C ₂ H ₅	H
8	H	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
9	H	H	3-OCH ₃	3-OCH ₃
10	H	H	2-OCH ₃	2-OCH ₃
11	H	H	4-OCH ₃	H
12	H	H	4-OCH ₃	4-CH ₃
13	H	H	4-OC ₆ H ₅	H
14	H	H	4-iC ₃ H ₇	4-iC ₃ H ₇
15	H	H	4-NEt ₂	H
16	H	H	4-C ₆ H ₅	H
17	H	H	4-C ₆ H ₅	4-C ₆ H ₅
18	H	H	4-CH ₂ C ₆ H ₅	H
19	H	H	4-Cl	H
20	4-CH ₃	H	H	H
21	H	H	4-CH ₃	4-CH ₃
22	H	H	3-CH ₃	3-CH ₃
23	H	H	2-CH ₃	2-CH ₃

【0044】

化合物 No	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1-24	H	H	4-CH ₃	H
25	H	H	4-C ₂ H ₅	H
26	H	H	4-C ₂ H ₅	4-C ₂ H ₅
27	4-CH ₃	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
28	4-CH ₃	H	3-OCH ₃	3-OCH ₃
29	4-CH ₃	H	4-OCH ₃	H
30	4-CH ₃	H	4-OC ₆ H ₅	H
31	4-CH ₃	H	4-NEt ₂	H
32	4-CH ₃	H	4-C ₆ H ₅	4-C ₆ H ₅
33	4-CH ₃	H	4-C ₆ H ₅	H
34	4-CH ₃	H	3-Cl	H
35	4-C ₂ H ₅	H	4-CH ₃	4-CH ₃
36	4-C ₂ H ₅	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
37	4-C ₂ H ₅	H	3-CH ₃	H
38	4-C ₂ H ₅	H	3-CH ₃	3-CH ₃
39	3-CH ₃	H	4-CH ₃	4-CH ₃
40	3-CH ₃	H	3-CH ₃	3-CH ₃
41	3-CH ₃	H	2-CH ₃	2-CH ₃
42	3-CH ₃	3-CH ₃	H	H
43	H	3-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃
44	H	3-CH ₃	3-CH ₃	3-CH ₃
45	H	2-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃
46	4-C ₂ H ₅	H	H	H
47	3-CH ₃	H	H	H
48	2-CH ₃	H	H	H
49	2-CH ₃	H	4-CH ₃	4-CH ₃
50	2-CH ₃	H	3-CH ₃	3-CH ₃
51	H	H	2,4-(CH ₃) ₂	H
52	H	H	3,4-CH ₂ O ₂	H

【0045】

【化10】

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1-59	H	H	4-C ₂ H ₅	4-C ₂ H ₅
60	4-OCH ₃	H	H	H
61	4-OCH ₃	H	4-CH ₃	4-CH ₃
62	4-OCH ₃	H	3-CH ₃	3-CH ₃
63	4-OCH ₃	H	4-CH ₃	H
64	4-OCH ₃	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
65	4-OCH ₃	H	4-OCH ₃	H
66	4-OCH ₃	H	4-OCH ₃	4-CH ₃
67	4-OC ₆ H ₅	H	H	H
68	4-OC ₆ H ₅	H	4-CH ₃	4-CH ₃
69	4-OC ₆ H ₅	H	3-CH ₃	3-CH ₃
70	4-OC ₆ H ₅	H	4-CH ₃	H
71	3-Cl	H	4-CH ₃	4-CH ₃
72	3-Cl	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
73	3-OC ₆ H ₅	H	H	H
74	3-OC ₆ H ₅	H	4-CH ₃	4-CH ₃
75	3-OC ₆ H ₅	H	3-CH ₃	3-CH ₃
76	H	H	4-nC ₃ H ₇	H
77	4-nC ₃ H ₇	H	H	H
78	4-nC ₃ H ₇	H	4-CH ₃	4-CH ₃
79	4-C ₆ H ₅	H	4-nC ₃ H ₇	4-nC ₃ H ₇
80	4-SCH ₃	H	H	H
81	4-SCH ₃	H	4-CH ₃	4-CH ₃
82	H	H	4-SCH ₃	4-SCH ₃
83	H	H	4-SCH ₃	H
84	H	H	4-tC ₄ H ₉	4-tC ₄ H ₉

【0046】

【化11】

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
I - 85	H	H	4-nC ₄ H ₉	4-nC ₄ H ₉
86	4-CH ₂ C ₆ H ₅	H	H	H
87	4-CH ₂ C ₆ H ₅	H	4-CH ₃	4-CH ₃
88	4-CH ₂ C ₆ H ₅	H	4-OCH ₃	H
89	4-CH ₂ C ₆ H ₅	H	3-CH ₃	3-CH ₃
90	4-CH ₂ C ₆ H ₅	H	2-CH ₃	2-CH ₃
91	4-CH ₂ C ₆ H ₅	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
92	4-CH ₂ C ₆ H ₅	H	3-OCH ₃	3-OCH ₃
93	4-CH ₃	H	4-C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	H
94	4-CH ₃	H	4-tC ₄ H ₉	4-tC ₄ H ₉
95	4-CH ₃	H	4-iC ₄ H ₉	4-iC ₄ H ₉
96	4-C ₂ H ₅	H	4-C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	H
97	4-C ₂ H ₅	H	4-tC ₄ H ₉	4-tC ₄ H ₉
98	4-C ₂ H ₅	H	4-iC ₄ H ₉	4-iC ₄ H ₉
99	4-OCH ₃	H	4-C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	H
100	4-OCH ₃	H	4-tC ₄ H ₉	4-tC ₄ H ₉
101	4-OCH ₃	H	4-iC ₄ H ₉	4-iC ₄ H ₉
102	4-tC ₄ H ₉	H	H	H
103	4-tC ₄ H ₉	H	4-CH ₃	4-CH ₃
104	4-tC ₄ H ₉	H	3-CH ₃	3-CH ₃
105	4-tC ₄ H ₉	H	2-CH ₃	2-CH ₃
106	4-tC ₄ H ₉	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
107	4-tC ₄ H ₉	H	4-OCH ₃	H
108	4-tC ₄ H ₉	H	4-tC ₄ H ₉	4-tC ₄ H ₉
109	4-tC ₄ H ₉	H	4-iC ₄ H ₉	4-iC ₄ H ₉
110	4-tC ₄ H ₉	H	4-C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	H

【0047】

【化12】

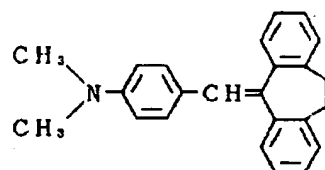
化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
I - 111	4-OC ₂ H ₅	H	4-CH ₃	4-CH ₃
112	4-OC ₂ H ₅	H	3-CH ₃	3-CH ₃
113	4-OC ₂ H ₅	H	2-CH ₃	2-CH ₃
114	4-OC ₂ H ₅	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
115	4-OC ₂ H ₅	H	4-OCH ₃	H
116	4-OC ₂ H ₅	H	4-tC ₄ H ₉	4-tC ₄ H ₉
117	4-OC ₂ H ₅	H	4-iC ₄ H ₉	4-iC ₄ H ₉
118	4-OC ₂ H ₅	H	4-C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	H
119	H	3-CH ₃	4-tC ₄ H ₉	4-tC ₄ H ₉
120	H	3-CH ₃	4-C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	H
121	H	3-OCH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃
122	H	3-OCH ₃	3-CH ₃	3-CH ₃
123	H	3-OCH ₃	4-OCH ₃	4-OCH ₃
124	H	3-OCH ₃	4-tC ₄ H ₉	4-tC ₄ H ₉
125	H	3-OCH ₃	4-C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	H
126	4-NH ₂	H	4-CH ₃	4-CH ₃
127	3-CH ₃	3-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃
128	3-CH ₃	3-CH ₃	3-CH ₃	3-CH ₃
129	3-CH ₃	3-CH ₃	2-CH ₃	2-CH ₃
130	3-CH ₃	3-CH ₃	4-OCH ₃	4-OCH ₃
131	H	3-CH ₃	4-OCH ₃	4-OCH ₃
132	H	H	H	H

【0048】

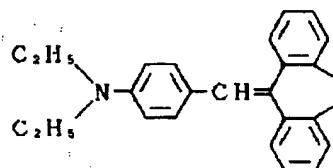
【化13】

<化合物例>

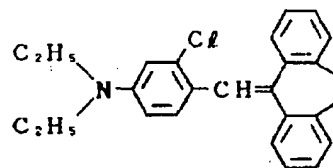
II-1



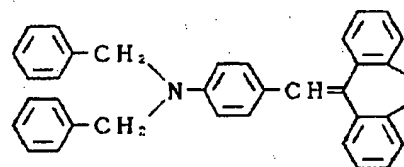
II-2



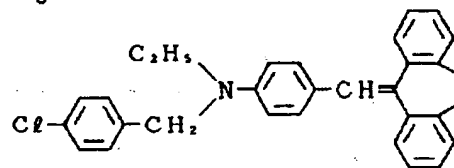
II-3



II-4



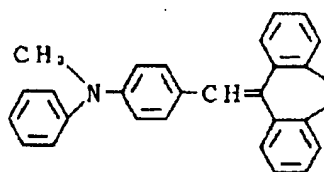
II-5



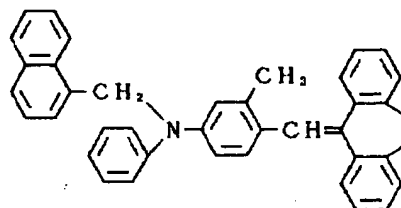
【0049】

【化14】

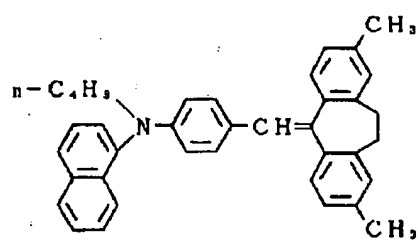
II - 6



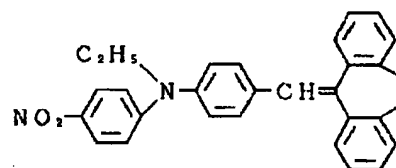
II - 7



II - 8

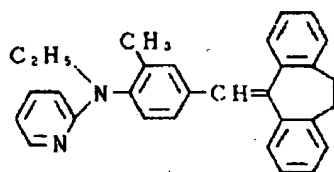


II - 9

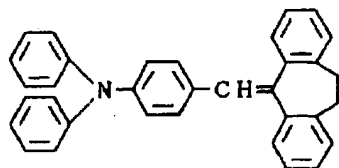


【0050】
【化15】

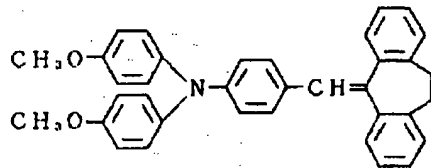
II - 10



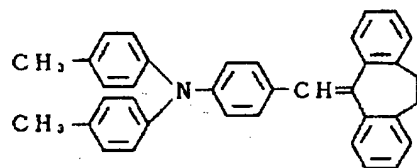
II - 11



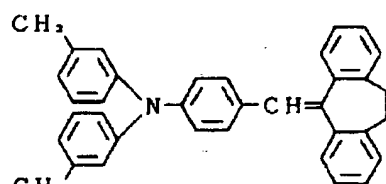
II - 12



II - 13

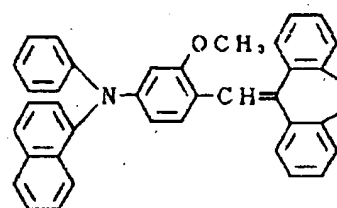


II - 14

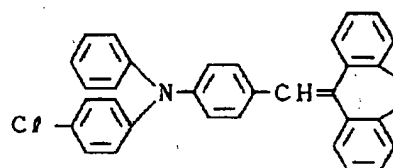


[0051]
[化16]

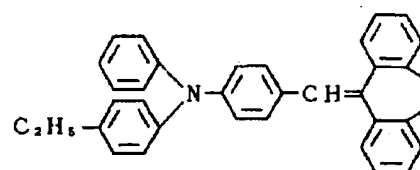
II - 15



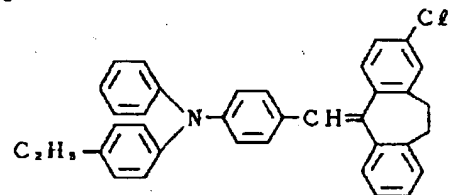
II - 16



II - 17

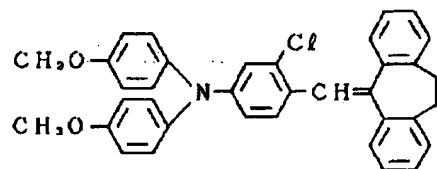


II - 18

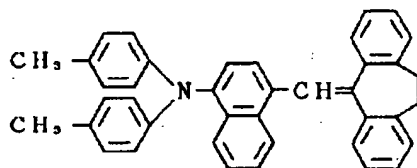


[0052]
[化17]

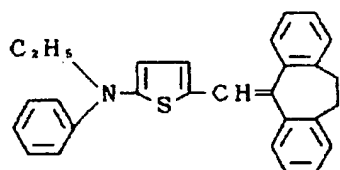
II - 19



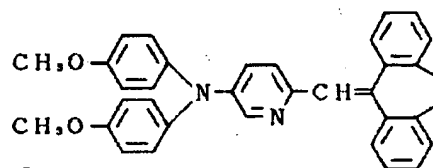
II - 20



II - 21

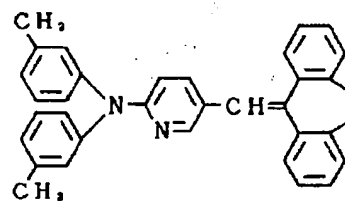


II - 22

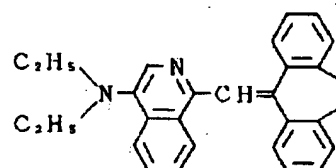


【0053】
【化18】

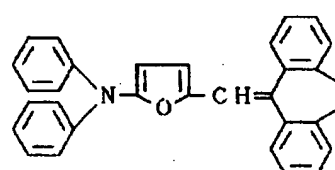
II - 23



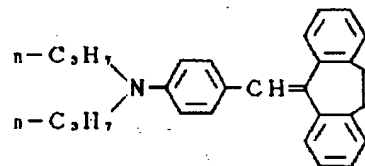
II - 24



II - 25

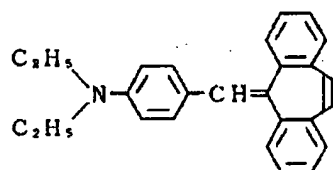


II - 26

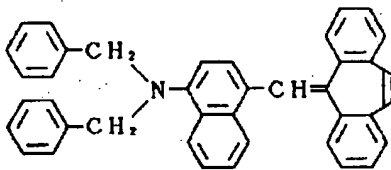


【0054】
【化19】

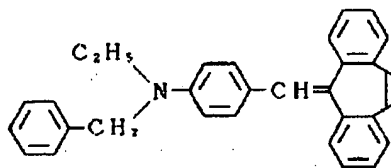
II - 27



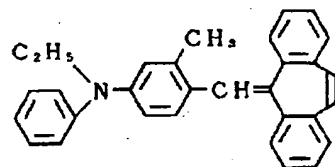
II - 28



II - 29



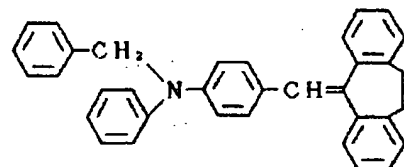
II - 30



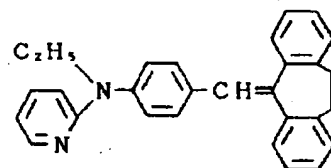
【0055】

【化20】

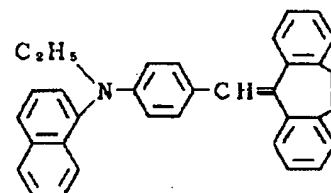
II - 31



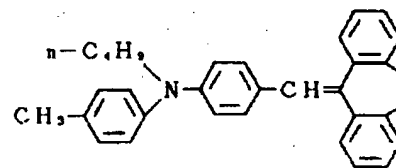
II - 32



II - 33



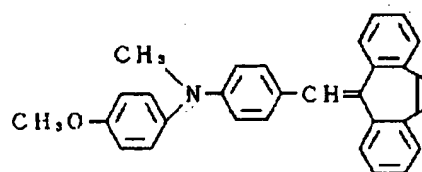
II - 34



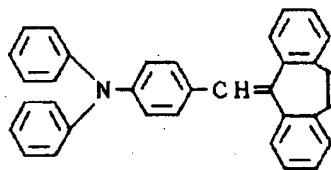
【0056】

【化21】

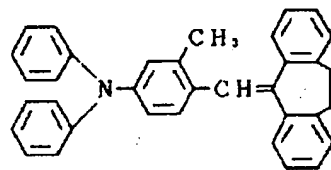
II - 35



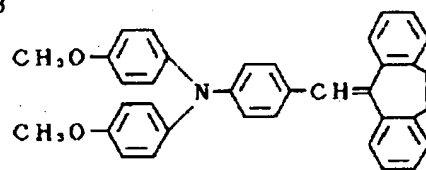
II - 36



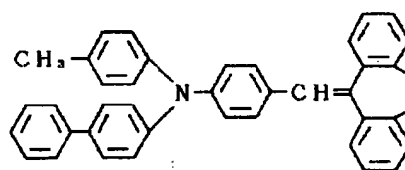
II - 37



II - 38

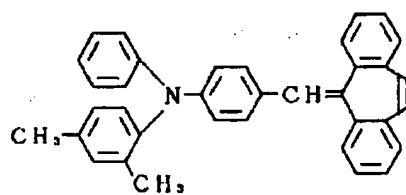


II - 39



【0057】
【化22】

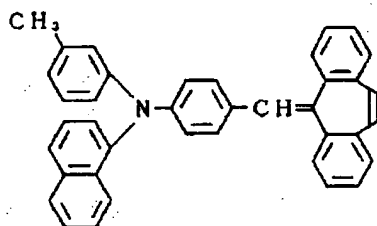
II - 40



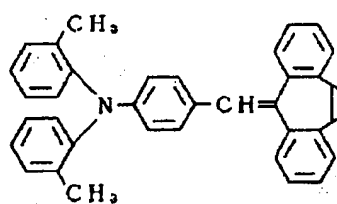
[0058]

[化23]

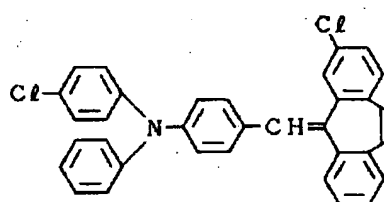
II - 41



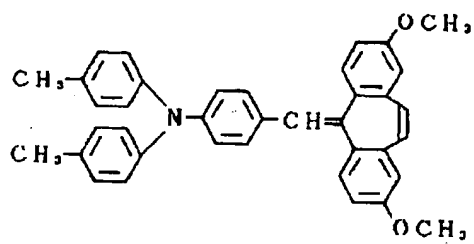
II - 42



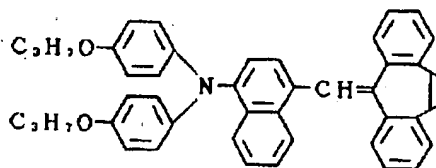
II - 43



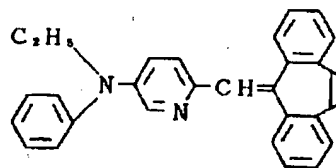
II - 44



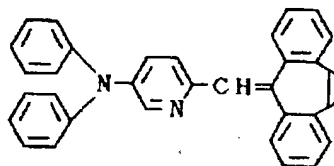
II - 45



II - 46

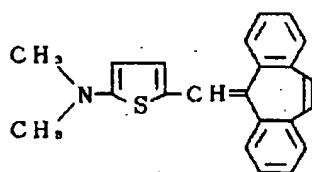


II - 47



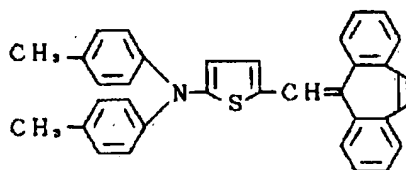
【0059】
【化24】

II - 48

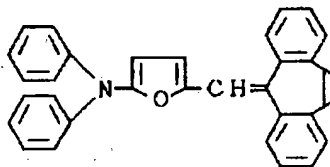


[0060]
[化25]

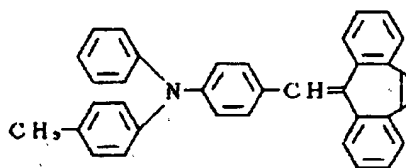
II - 49



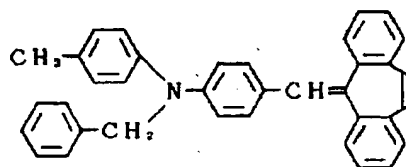
II - 50



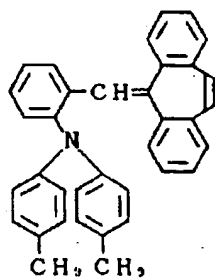
II - 51



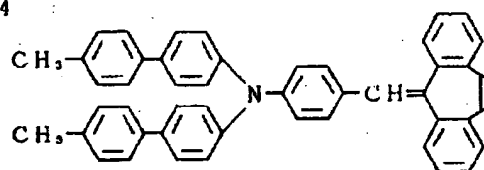
II - 52



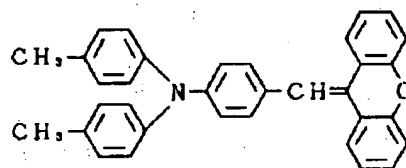
II - 53



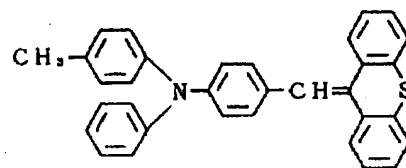
II - 54



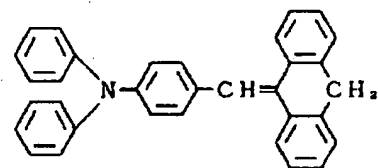
II - 55



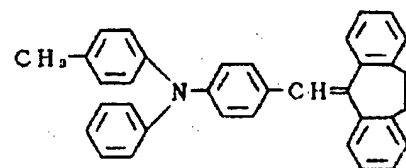
II - 56



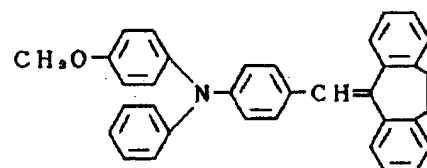
II - 57



II - 58



II - 59



【0061】
【化26】

【0062】本発明においては、一般式【I】で表わさ

れる化合物を単独で又は2種以上混合して用いることができ、一般式〔II〕で表わされる化合物を単独で又は2種以上混合して用いることができる。また他の電荷輸送物質を併用してもよい。

【0063】感光体の構成は種々の形態が知られており、本発明の感光体はそれらのいずれの形態もとりのが、積層型もしくは分散型の機能分離型感光体とするのが望ましい。この場合、通常は図1(イ)～(ヘ)のような構成となる。(イ)に示す層構成は、導電性支持体1上に電荷発生層2を形成し、これに電荷輸送層3を積層して感光層4を形成したものであり、(ロ)はこれらの電荷発生層2と電荷輸送層3を逆にした感光層4'を形成したものである。(ハ)は(イ)の層構成の感光層4と導電性支持体1の間に中間層5を設けたものである。(ホ)の層構成は電荷発生物質6と電荷輸送物質7を含有する感光層4''を形成したものであり、(ヘ)はこのような感光層4''と導電性支持体1との間に中間層5を設けたものである。図1(イ)～(ヘ)の構成において、最表層にはさらに保護層を設けることができる。

【0064】感光層の形成においては電荷発生物質或は電荷輸送物質を単独でもしくはバインダや添加剤とともに溶解させた溶液を塗布する方法が有効である。しかし、一般に電荷発生物質の溶解度は低いため、そのような場合電荷発生物質を超音波分散機、ボールミル、サンドミル、ホモキサー等の分散装置を用いて適当な分散媒中に微粒子分散させた液を塗布する方法が有効となる。この場合、バインダや添加剤は通常分散液中に添加して用いられる。

【0065】感光層の形成に使用される溶剤或は分散媒としては広く任意のものをを用いることができ、例えばn-ブチルアミン、エチレンジアミン、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸t-ブチル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチレングリコールジメチルエーテル、トルエン、キシレン、アセトフェノン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等が挙げられる。

【0066】電荷発生層もしくは電荷輸送層の形成にバインダを用いる場合には、バインダとして任意のものを選ぶことができるが、特に疎水性でかつフィルム形成能を有する高分子重合体が望ましい。このような重合体としては例えばポリカーボネート、ポリカーボネートZ樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポ

リビニルカルバゾール、スチレン-アルキッド樹脂、シリコン樹脂、シリコン-アルキッド樹脂、シリコン-ブチラール樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体等をあげることができるが、これらに限定されるものではない。

【0067】バインダに対する電荷発生物質の割合は10～600重量%が望ましく、さらには50～400重量%とするのが望ましい。バインダに対する電荷輸送物質の割合は10～500重量%とするのが望ましい。電荷発生層の厚さは0.01～20μmであることが好ましく、さらには0.05～5μmであることが好ましい。電荷輸送層の厚さは1～100μmであることが好ましく、さらには5～30μmであることが好ましい。

【0068】上記感光層には感度の向上や残留電位の減少、或は反復使用時の疲労の低減を目的として電子受容性物質を含有させることができる。このような電子受容性物質としては例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、ジブロモ無水コハク酸、無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、テトラブロモ無水フタル酸、3-ニトロ無水フタル酸、4-ニトロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水メリット酸、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、o-ジニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、1,3,5-トリニトロベンゼン、p-ニトロベンゾニトリル、ピクリルクロライド、キノンクロロイミド、クロラニル、プロマニル、ジクロロシアン-p-ベンゾキノン、アントラキノ、ジニトロアントラキノ、9-フルオレニリデンマロノニトリル、ポリニトロ-9-フルオレニリデンマロノニトリル、ピクリン酸、o-ニトロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、3,5-ジニトロ安息香酸、ペンタフルオロ安息香酸、5-ニトロサリチル酸、3,5-ジニトロサリチル酸、フタル酸、メリット酸、その他の電子親和力の大きい化合物を挙げることができる。電子受容性物質の添加割合は電荷発生物質の重量100に対して0.01～200が望ましく、さらには0.1～100が好ましい。

【0069】また、上記感光層中には保存性、耐久性、耐環境依存性を向上させる目的で酸化防止剤や光安定剤等の劣化防止剤を含有させることができる。そのような目的に用いられる化合物としては例えばトコフェロール等のクロマノール誘導体及びそのエーテル化合物もしくはエステル化合物、ポリアリーールアルカン化合物、ハイドロキノン誘導体及びそのモノ及びジエーテル化合物、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、チオエーテル化合物、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、フェニレンジアミン誘導体、フェノール化合物、ヒンダードフェノール化合物、直鎖アミン化合物、環状アミン化合物、ヒンダードアミン化合物などが

有効である。特に有効な化合物の具体例としては「IRGANOX1010」、「IRGANOX 565」(チバ・ガイギー社製)、「スミライザーBHT」、「スミライザーMDP」(住友化学工業社製)等のヒンダードフェノール化合物「サノールLS-2626」、「サノールLS-622LD」(三共社製)等のヒンダードアミン化合物が挙げられる。

【0070】中間層、保護層等に用いられるバインダとしては、上記の電荷発生層及び電荷輸送層用に挙げたものを用いることができるが、そのほかにナイロン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル-メタクリル酸共重合体等のエチレン系樹脂、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体等が有効である。また、メラミン、エポキシ、イソシアネート等の熱硬化或は化学的硬化を利用した硬化型のバインダを用いることができる。

【0071】導電性支持体としては金属板、金属ドラムが用いられる他、導電性ポリマーや酸化インジウム等の導電性化合物、もしくはアルミニウム、パラジウム等の金属の薄層を塗布、蒸着、ラミネート等の手段により紙やプラスチックフィルムなどの基体の上に設けてなるものを用いることができる。

【0072】以下本発明を実施例を用いて更に具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

【0073】

【実施例】チタニルフタロシアニンの合成

1, 3-ジイミノイソインドリン29.2gとo-ジクロロベンゼン200ml及びチタニウムテトラ-n-ブトキシドシド20.4gを混合し、窒素気流下にて3時間還流させた。放冷して室温に戻した後析出した結晶を濾取し、o-ジクロロベンゼンで洗浄し、更にメタノールで洗浄した。更に得られた結晶を2%塩酸水溶液中室温にて数回攪拌洗浄し、さらに脱イオン水で数回洗浄を繰り返した。その後メタノールで洗浄後、乾燥して青紫色のチタニルフタロシアニン結晶24.2gを得た。

【0074】バナジルフタロシアニンの合成

1, 3-ジイミノイソインドリン29.2gとo-ジクロロベンゼン200ml及びバナジルアセチルアセトナート8gを混合し、窒素気流下にて5時間還流させた。その後放冷して室温に戻した後析出した結晶を濾取し、o-ジクロロベンゼンで洗浄し、更にメタノールで洗浄した。更に得られた結晶を2%塩酸水溶液中室温にて数回攪拌洗浄し、さらに脱イオン水で数回洗浄を繰り返した。乾燥後この結晶を1-クロロナフタレンで再結晶して紫色のバナジルフタロシアニン結晶18.9gを得た。

【0075】合成例1

チタニルフタロシアニン4g及びバナジルフタロシアニン1gを氷冷下250gの96%硫酸に溶解し、この硫酸溶液

を5リットルの水にあけて析出したアモルファス状態のウェットペーストを濾取した。

【0076】更にこのウェットペーストとo-ジクロロベンゼン50gを混合し、50℃の温度で2時間攪拌した。この反応液をメタノールで希釈後濾過し、更に得られた結晶をメタノールで数回洗浄して青色結晶を得た。この結晶は図2に示すようにブラッグ角2θの9.6°及び27.2°にピークを有する本発明に用いられるチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶であることが判った。

【0077】合成例2

合成例1のウェットペーストを乾燥して得られた粉末5g及びp-トルエンスルホン酸25gを混合し、更に酢酸500mlを加えて5時間加熱還流した。反応物を濾取した後、濾液が完全に中性になるまで水洗を数回繰り返した。更にメタノール中で30分間攪拌した後、濾過、乾燥して青色結晶を得た。この結晶は図3に示すようにブラッグ角2θの9.0°及び27.2°にピークを有するチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶であることが判った。

【0078】合成例3

チタニルフタロシアニン4g及びバナジルフタロシアニン1gを氷冷下250gの96%硫酸に溶解し、この硫酸溶液を5リットルの水にあけて析出したアモルファス状態のウェットペーストを濾取した。このウェットペーストをとってメタノール250ml中に24時間ミリング処理を行った。その後、結晶を濾過、乾燥して青紫色の結晶を得た。この結晶のX線回折スペクトルは図4に示すようにブラッグ角2θの27.2°に明瞭なピークを有するが、その他はブロードになっており明瞭なピークは観測されなかった。

【0079】合成例4

合成例1においてチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの使用量を、チタニルフタロシアニン2.5g及びバナジルフタロシアニン2.5gとかえた以外は合成例1と同様にして青色結晶を得た。この結晶は図5に示すようにブラッグ角2θの9.6°及び27.2°にピークを有していた。

【0080】合成例5

合成例1においてチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの使用量を、チタニルフタロシアニン4.75g及びバナジルフタロシアニン0.25gとかえた以外は合成例1と同様にして青色結晶を得た。この結晶は図6に示すようにブラッグ角2θの9.6°及び27.2°にピークを有していた。

【0081】比較合成例1

合成例1のウェットペーストを乾燥して得られた粉末2gを1-クロロナフタレンにより再結晶した。得られた結晶は図7に示すようにブラッグ角2θの9.2°、10.5°、13.1°、15.0°、26.2°、27.1°にピークを有する

チタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶のA型結晶であることが判った。

【0082】比較合成例2

合成例1のウェットペーストを乾燥して得られた粉末2gを150mlの1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン中で加熱還流して図8のようなブラッグ角 2θ の 7.5° 及び 28.6° にピークを有するチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶のB型結晶を得た。

【0083】実施例1

合成例1で得られた本発明に係るチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶1部、バインダ樹脂としてシリコーン樹脂（「KR-5240、15%キシレン、ブタノール溶液」信越化学社製）固形分1部、分散媒としてメチルエチルケトン100部をサンドミルを用いて分散し、分散液を得た。これをアルミニウムを蒸着したポリエステルベース上にワイヤーバーを用いて塗布して膜厚 $0.2\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。

【0084】次いで電荷輸送物質1部とポリカーボネート樹脂「ユーピロンZ200」（三菱瓦斯化学社製）1.3部及び微量のシリコーンオイル「KF-54」（信越化学社製）を1, 2-ジクロロエタン10部に溶解した液をブレード塗布機を用いて塗布、乾燥の後、膜厚 $20\mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成した。このようにして得られた感光体をサンプル1とする。

【0085】実施例2

実施例1において、合成例1で得られたチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を用いる代わりに合成例2で得られたチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を用いた他は実施例1と全く同様にして感光体を作成した。これをサンプル2とする。

【0086】実施例3

実施例1において、合成例1で得られたチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を用いる代わりに合成例3で得られたチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を用いた他は実施例1と全く同様にして感光体を作成した。これをサンプル3とする。

【0087】実施例4

実施例1において、合成例1で得られたチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を用いる代わりに合成例4で得られたチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を用いた他は実施例1と全く同様にして感光体を作成した。これをサンプル4とする。

【0088】実施例5

実施例1において、合成例1で得られたチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を用いる代わりに合成例5で得られたチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を用いた他は実施例1と全く

同様にして感光体を作成した。これをサンプル5とする。

【0089】実施例6～実施例18

共重合ポリアミド「ラッカマイド5003」（大日本インキ社製）3部をメタノール100部に加熱溶解し、 $0.6\mu\text{m}$ フィルタで濾過した後、浸透塗布法によってアルミニウムドラム上に塗布し、膜厚 $0.5\mu\text{m}$ の下引き層を形成した。

【0090】一方、合成例1において得られた本発明のチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶3部、バインダ樹脂としてシリコーン樹脂（「KR-5240、15%キシレン、ブタノール溶液」信越化学社製）固形分3部、分散媒としてメチルイソブチルケトン100部をサンドミルを用いて分散した液を先の下引き層の上に浸透塗布法によって塗布して、膜厚 $0.2\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。

【0091】次いで表2に示した電荷輸送物質1部とポリカーボネート樹脂「ユーピロンZ-200」（三菱瓦斯化学社製）1.5部及び微量のシリコーンオイル「KF-54」（信越化学社製）を1, 2-ジクロロエタン10部に溶解した液をブレード塗布機を用いて塗布、乾燥の後、膜厚 $20\mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成した。このようにして得られた感光体をそれぞれサンプル6～サンプル18とする。

【0092】比較例1

実施例1において合成例1で得られたチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を用いる代わりに比較合成例1で得られた化合物を用いた他は実施例1と同様にして感光体を作成した。これを比較サンプル（1）とする。

【0093】比較例2

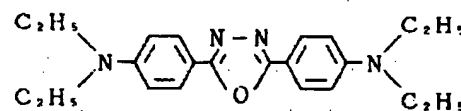
実施例2において合成例2で得られたチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を用いる代わりに比較合成例2で得られた化合物を用いた他は実施例1と同様にして感光体を作成した。これを比較サンプル（2）とする。

【0094】比較例3

実施例6において電荷輸送物質として下記電荷輸送物質を用いた他は実施例6と同様にして感光体を作成した。これを比較サンプル（3）とする。

【0095】

【化27】

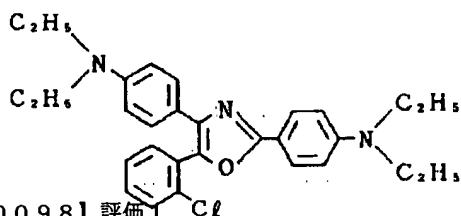


【0096】比較例4

実施例6において電荷輸送物質として下記電荷輸送物質を用いた他は実施例6と同様にして感光体を作成した。これを比較サンプル（4）とする。

【0097】

【化28】



【0098】評価1

以上のようにして得られたサンプルについて、ペーパーナライザEPA-8100（川口電気社製）を用いて以下のような評価を行った。まず、 $-80\mu A$ の条件で5秒間のコロナ帯電を行い、帯電直後の表面電位 V_a 及び帯電5秒後の電位 V_i を求め、続いて表面照度が2（lux）となるような露光を行い、表面電位を $1/2V_i$ とするのに必要な露光量 $E1/2$ を求めた。また下記式より暗減衰率 D を求めた。その結果を第1表に示す。

【0099】

【数1】 $D=100(V_a-V_i)/V_a$ （%）

【0100】評価2

得られたサンプルを「U-Bix 1550」（コニカ社製、半導体レーザ光源搭載）改造機に搭載して反転現像を行

い、複写画像の白地部分の黒斑点を評価した。黒斑点の評価は画像解析装置「オムニコン3000型」（島津製作所社製）を用いて黒斑点の粒径と個数を測定し、 ϕ （径）0.05mm以上の黒斑点が 1cm^2 当たり何個あるかにより判定した。黒斑点評価の判定基準は下記表に示す通りである。その結果を表2に示す。

【0101】

【表1】判定基準

ϕ 0.05mm以上の黒斑点	黒斑点判定
1個/ cm^2 以下	○
2~10個/ cm^2	△
11個/ cm^2 以上	×

【0102】

【表2】

サンプル名	電荷 輸送物質	V_a (V)	V_i (V)	D (%)	$E1/2$ (lux·sec)	黒斑点 評価
サンプル1	I-2	-1050	-873	16.9	0.32	○
サンプル2	II-36	-1034	-845	18.3	0.43	○
サンプル3	I-8	-1067	-869	18.6	0.38	○
サンプル4	II-11	-1010	-824	18.4	0.51	○
サンプル5	I-20	-1101	-891	19.1	0.44	○
サンプル6	I-51	-1092	-854	21.8	0.37	○
サンプル7	I-71	-1062	-864	18.6	0.35	○
サンプル8	I-82	-1009	-816	19.1	0.39	○
サンプル9	I-93	-1050	-859	18.2	0.41	○
サンプル10	I-116	-1082	-862	20.3	0.42	○
サンプル11	I-127	-1090	-849	22.1	0.37	○
サンプル12	II-13	-1023	-841	17.8	0.47	○
サンプル13	II-50	-1067	-868	18.7	0.37	○
サンプル14	II-27	-1081	-888	17.9	0.39	○
サンプル15	II-36	-1034	-820	20.7	0.42	○
サンプル16	II-41	-1058	-861	18.6	0.47	○
サンプル17	II-55	-1017	-852	16.2	0.35	○
サンプル18	II-57	-1021	-847	17.0	0.40	○
比較サンプル(1)	I-2	-1107	-935	15.5	1.75	△
比較サンプル(2)	II-36	-958	-687	28.3	1.28	△
比較サンプル(3)	-	-1018	-814	20.0	0.85	×
比較サンプル(4)	-	-1006	-810	19.6	0.76	×

【0103】表2から明らかなように、本発明に係る結

晶型のチタニルフトロシアンとバナジルフトロシアン

ンの混晶及び一般式〔I〕又は一般式〔II〕で表される化合物を含有する電子写真感光体は高い感度を有し、かつ反転現像において良好な画像特性が得られることがわかった。

【0104】

【発明の効果】本発明に係る結晶型のチタニルフタロシアンとバナジルフタロシアンの混晶及びヒドラゾン化合物又はジフェニルメタン誘導体を含有する電子写真感光体は高感度でかつ反転現像において良好な画像特性を有しているためプリンタ、複写機等において像形成に好適な感光体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(イ)～(ヘ) 本発明の感光体の層構成の断面図である。

【図2】本発明に係るチタニルフタロシアンとバナジルフタロシアンの混晶のX線回折スペクトルである。

【図3】本発明に係るチタニルフタロシアンとバナジ

ルフタロシアンの混晶のX線回折スペクトルである。

【図4】本発明に係るチタニルフタロシアンとバナジルフタロシアンの混晶のX線回折スペクトルである。

【図5】本発明に係るチタニルフタロシアンとバナジルフタロシアンの混晶のX線回折スペクトルである。

【図6】本発明に係るチタニルフタロシアンとバナジルフタロシアンの混晶のX線回折スペクトルである。

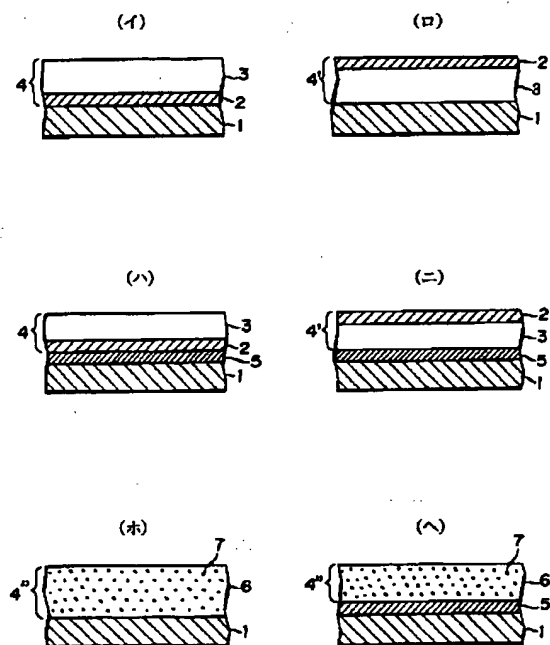
【図7】本発明外のチタニルフタロシアンとバナジルフタロシアンの混晶のX線回折スペクトルである。

【図8】本発明外のチタニルフタロシアンとバナジルフタロシアンの混晶のX線回折スペクトルである。

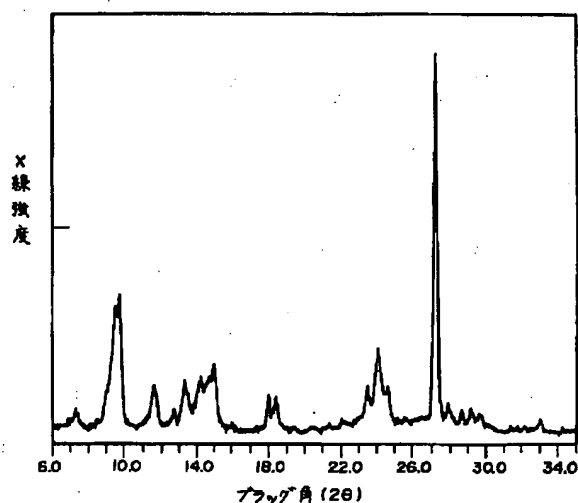
【符号の説明】

- 1 導電性支持体
- 2 電荷発生層
- 3 電荷輸送層
- 4, 4', 4'' 感光層
- 5 中間層

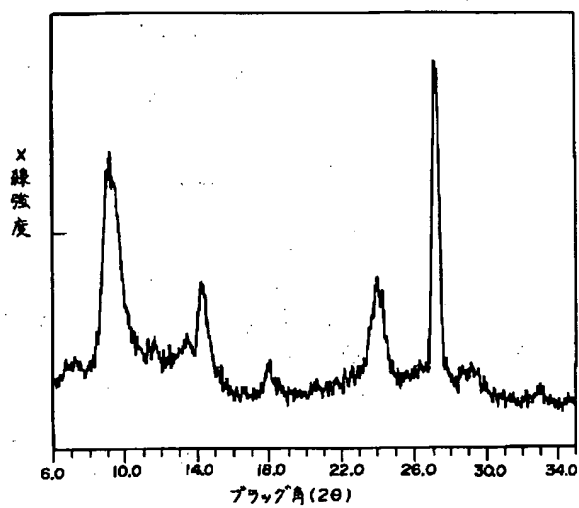
【図1】



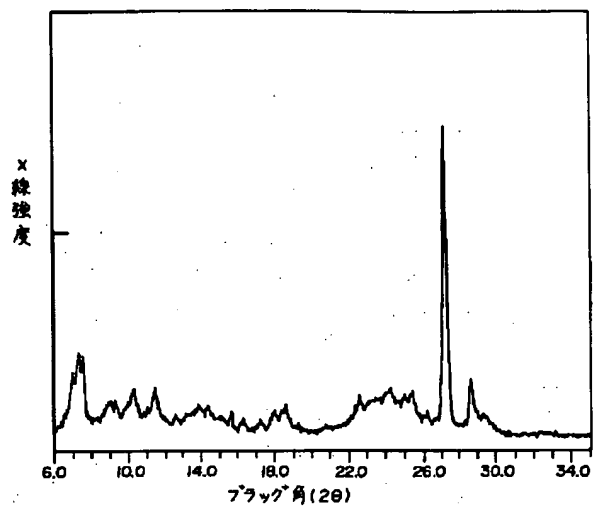
【図2】



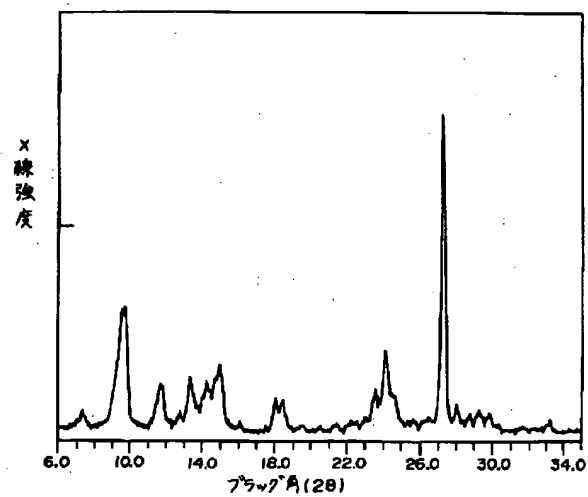
【図3】



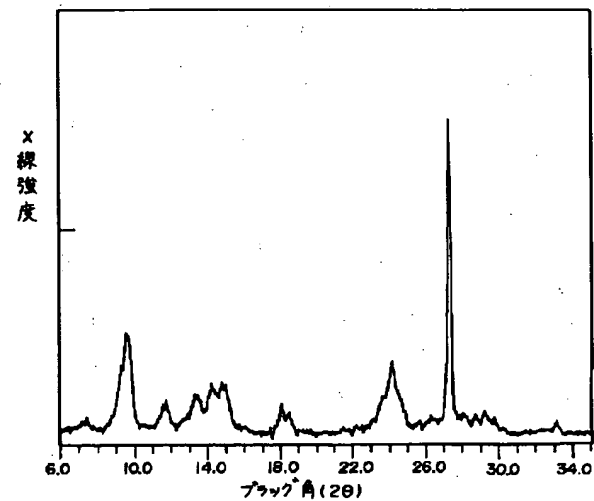
【図4】



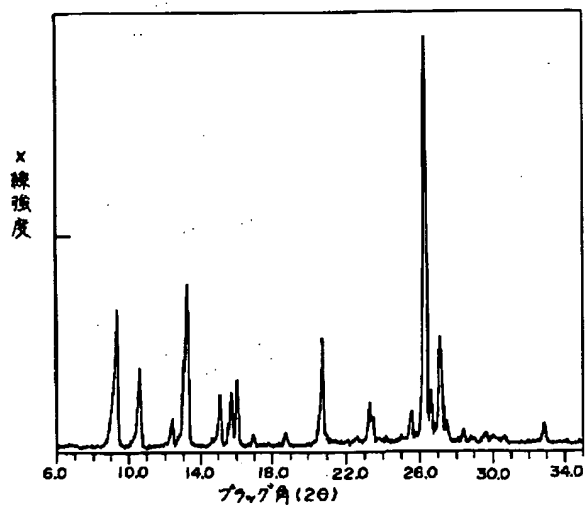
【図5】



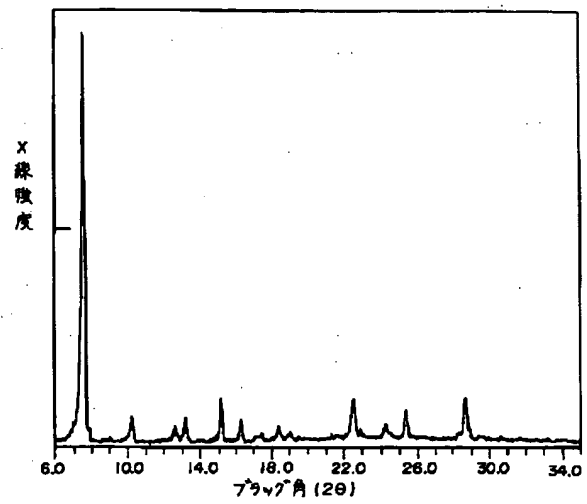
【図6】



【図7】



【図8】



Japanese Kokai Patent Application No. Hei 5[1993]-2278

Job No.: 166-101330

Ref.: JP05002278A

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Translation Company
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

JAPANESE PATENT OFFICE
PATENT JOURNAL (A)
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 5[1993]-2278

Int. Cl. ⁵ :	G 03 G	5/06
Sequence No. for Office Use:	8305-2H	
Filing No.:	Hei 3[1991]-178688	
Filing Date:	June 24, 1991	
Publication Date:	January 8, 1993	
No. of Claims:	2 (Total of 27 pages)	
Examination Request:	Not filed	

ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTSENSITIVE MATERIAL

Inventors:	Shinichi Suzuki Konica Corp. 1 Sakura-cho, Hino-shi, Tokyo
	Akihiko Itami Konica Corp. 1 Sakura-cho, Hino-shi, Tokyo
	Kazumasa Watanabe Konica Corp. 1 Sakura-cho, Hino-shi, Tokyo
Applicant:	000001270 Konica Corp. 1-26-2 Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo
Agent:	Miyao Ichinose, patent attorney

[There are no amendments to this patent.]

Abstract

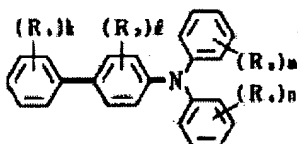
Purpose

The purpose is to provide a type of electrophotographic photosensitive material that has an excellent charging property with high sensitivity and can form high quality images even in reversal development.

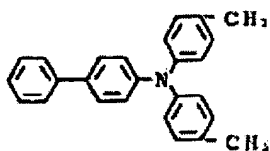
Constitution

The present invention pertains to a type of electrophotographic photosensitive material characterized by the following facts: the electrophotographic photosensitive material has a photosensitive layer containing a charge generating substance and a charge transporting substance formed on an electroconductive substrate; the charge generating substance contains a mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine having a clear principal peak at a Bragg angle 2θ of $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ with respect to the characteristic $\text{CuK}\alpha$ X-ray diffraction (wavelength of 1.541 \AA), and it contains the compound represented by the following formula I or II.

Formula I



such as



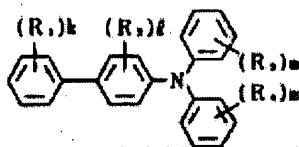
Claims

1. A type of electrophotographic photosensitive material characterized by the following facts: the electrophotographic photosensitive material has a photosensitive layer containing a charge generating substance and a charge transporting substance formed on an electroconductive substrate; the charge generating substance contains a mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine having a clear principal peak at a Bragg angle 2θ of $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ with

respect to the characteristic CuK α X-ray diffraction (wavelength of 1.541 Å), and it contains the compound represented by the following formula I.

[Structure 1]

Formula I

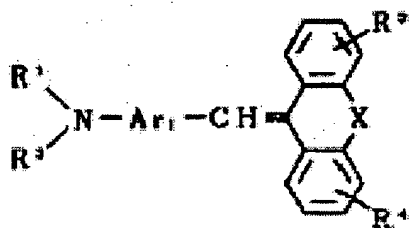


(R₁, R₃ and R₄ individually represent a hydrogen atom, halogen atom, amino group, alkoxy group, thioalkoxy group, aryloxy group, methylenedioxy group, optionally substituted alkyl group, or optionally substituted aryl group; R₂ represents a hydrogen atom, halogen atom, alkoxy group, or optionally substituted alkyl group; k, l, m and n individually represent an integer of 1, 2, 3 or 4, and, when 2 or greater, said R₁, R₂, R₃ and R₄ may be identical or different).

2. A type of electrophotographic photosensitive material characterized by the following facts: the electrophotographic photosensitive material has a photosensitive layer containing a charge generating substance and a charge transporting substance formed on an electroconductive substrate; the charge generating substance contains a mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine having a clear principal peak at a Bragg angle 2 θ of $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ with respect to the characteristic CuK α X-ray diffraction (wavelength of 1.541 Å), and it contains the compound represented by the following formula II:

[Structure 2]

Formula II



(where, X represents -CH₂CH₂-, -CH=CH-, -CH₂-, oxygen, or sulfur; R¹ and R² individually represent an alkyl group, aralkyl group, aromatic cyclic group or heterocyclic group; R³ and R⁴ individually represent a hydrogen atom, alkyl group, alkoxy group, or halogen atom; and Ar₁ represents a dihydric aromatic ring or heterocyclic ring).

Detailed explanation of the invention

[0001]

Industrial application field

The present invention pertains to a type of electrophotographic photosensitive material. Especially, the present invention pertains to a type of electrophotographic photosensitive material characterized by the fact that it makes use of a mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine of a prescribed crystal type as a photoconductive material, and can be used effectively in printers, copiers, etc., as an exposure means in forming images using a semiconductor laser beam, LED light, etc.

[0002]

Prior art

In recent years, with their extensive research, photoconductive materials have been adopted in electrophotographic photosensitive materials, solar cells, image sensors, and other photoelectric converting elements. In the prior art, the photoconductive materials are mainly made of inorganic materials. For example, for electrophotographic photosensitive materials, the inorganic photosensitive material having a photosensitive layer mainly made of selenium, zinc oxide, cadmium sulfide, or other inorganic photoconductive material has been widely used.

[0003]

However, said inorganic photosensitive materials may not meet the requirement on various characteristics, such as photosensitivity, thermal stability, moisture resistance, durability, etc., for the electrophotographic photosensitive materials of copiers, printers, etc. For example, when selenium is used, heat and soiling such as fingerprints may cause crystallization, leading to a degradation in the characteristics of the electrophotographic photosensitive materials. On the other hand, electrophotographic photosensitive materials made of cadmium sulfide have poor moisture resistance and durability. Also, electrophotographic photosensitive materials made of zinc oxide have problems relating to durability as well.

[0004]

In addition, in recent years, protecting the environment has become a priority. As calcium sulfide and other materials for the electrophotographic photosensitive materials are toxic, they lead to a major restriction on handling. This is a serious disadvantage.

[0005]

In order to overcome the disadvantages of the inorganic photoconductive materials, various types of organic photoconductive materials have been studied. In recent years, active research has been performed using them as the photosensitive layer of the electrophotographic photosensitive material. For example, Japanese Kokoku Patent No. Sho 50[1975]-10496 described a type of organic photosensitive material having a photosensitive layer containing polyvinyl carbazole and trinitrofluorenone. However, this type of photosensitive material has insufficient sensitivity and durability. Consequently, a function-separated type photosensitive material having the functions of charge generation and charge transport performed separately by different substances has been developed.

[0006]

For said electrophotographic photosensitive material, because the materials can be selected in a wide range, it is easy to obtain any desired characteristics. Consequently, it is expected that an organic photosensitive material with high sensitivity and excellent durability can be obtained.

[0007]

Various types of organic compounds have been proposed as the charge generating substance and charge transporting substance of said function-separated type electrophotographic photosensitive material. Especially, the charge generating substance has the important function in determining the basic characteristics of the photosensitive material. As the charge generating substance, the following photoconductive substances have been used in practical application: dibromoanthanthrone and other polycyclic quinine compounds, pyrylium compounds and eutectic complexes of pyrylium compounds, squarium compounds, phthalocyanine compounds, azo compounds, etc.

[0008]

In order to realize even higher sensitivity for the electrophotographic photosensitive material, it is necessary to develop a charge generating substance with an even higher charge generating efficiency. At this point, in recent years, phthalocyanine compounds have been the focus of active research as an example of the photoconductive material.

[0009]

For phthalocyanine compounds, it is well known that due to the different types of central metal atom and crystal type, various properties, such as spectra and photoconductivity, vary. For example, copper phthalocyanine may be in α , β , γ , or ϵ crystal form, and the different crystal types have a significant impact on the electrophotographic characteristics (as reported in: M. Sawada: "Senryo to Yakuhin," 24 (6), 122 (1979)).

[0010]

Also, in recent years, titanyl phthalocyanine has garnered attention. For titanyl phthalocyanine, too, it has been reported that there are four major crystal types, that is, A, B, C, Y. However, the A-type titanyl phthalocyanine described in Japanese Kokai Patent Application No. Sho 62[1987]-67094, B-type titanyl phthalocyanine described in Japanese Kokai Patent Application No. Sho 61[1986]-239248, and C-type titanyl phthalocyanine described in Japanese Kokai Patent Application No. Sho 62[1987]-256865 have insufficient features in both charging property and electrophotographic sensitivity. Also, for the Y-type titanyl phthalocyanine published recently (Orita, et al.: "Denshi Shashin Gakkaishi", 29 (3), 250 (1990)), although it has a high sensitivity, the charging property still has areas of insufficiency. Consequently, there is a demand for the development of a charge generating substance with both excellent charging property and high sensitivity.

[0011]

In addition, there are many reports on vanadyl phthalocyanine. As far as the types for use as photosensitive material are concerned, there are reports on photosensitive materials containing a crystal type corresponding to the B-type crystal of titanyl phthalocyanine described in, for example, Japanese Kokai Patent Application No. Hei 1[1989]-217074, and photosensitive

materials containing a crystal type corresponding to the A-type crystal of titanyl phthalocyanine described in Japanese Kokai Patent Application No. Hei 1[1989]-204968. However, for these crystal types, a sufficient sensitivity cannot be obtained. In addition, Japanese Kokai Patent Application No. Hei 1[1989]-268763 describes a crystal type having a peak at a Bragg angle 2θ of 27.2° , similar to the crystal type described in a comparative example of Japanese Kokai Patent Application No. Sho 62[1987]-67094. However, the sensitivity of this crystal type is insufficient. This is because, just as with titanyl phthalocyanine, for vanadyl phthalocyanine, the crystal having a peak at 27.2° is believed to have a three-dimensional crystal configuration, and this is different from the crystal configuration of the Y-type crystal of titanyl phthalocyanine having a high sensitivity and a clear peak at 9.5° . For such type of vanadyl phthalocyanine, too, there is yet no report on the crystal type that can provide a high sensitivity in the characteristics.

[0012]

Also, in recent years, there have been reports on mixed crystals of phthalocyanine, which have a prescribed crystal configuration formed using plural types of phthalocyanine instead of a single type of phthalocyanine. This type of mixed crystal differs from the simple mixture of plural types of phthalocyanine in that as the mixed crystal is formed, characteristics different from those of the single phthalocyanine are obtained. This is an advantage. As an example of the mixed crystal of phthalocyanine, Japanese Kokai Patent Application No. Hei 2[1990]-84661 discloses the formation of a mixed crystal by means of concomitant vapor deposition of two or more types of phthalocyanine on a base material by recondensation after going through the vapor phase. However, for the mixed crystal of copper phthalocyanine and nonmetallic phthalocyanine and the mixed crystal of titanyl phthalocyanine and nonmetallic phthalocyanine of the crystal type disclosed in said patent application, the sensitivity is low, and this is undesired. Also, Japanese Kokai Patent Application No. Hei 2[1990]-20763 disclosed a type of mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine formed by vapor deposition, and these mixed crystals had a crystal type corresponding to the A-type and B-type titanyl phthalocyanine. However, these crystal types also have insufficient sensitivity. For said mixed crystals, in order to meet the required characteristics, it is important to select the appropriate types of phthalocyanine for forming the mixed crystal and the crystal type. Consequently, in addition to selection of the materials, the crystal control technology for obtaining the prescribed crystal type

is also important. Consequently, there is a demand for the development of a crystal conversion technology other than the current method for forming the mixed crystal by means of vapor deposition.

[0013]

Problems to be solved by the present invention

It is well known that when phthalocyanine is used in an electrophotographic photosensitive material, the characteristics depend significantly on the type of central metal atom and the crystal type. Consequently, for the phthalocyanine used in forming electrophotographic photosensitive materials, it is necessary to have a stable crystal type having a good charging property and high sensitivity. On the other hand, it is well known that titanyl phthalocyanine having a peak at a Bragg angle 2θ of $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ has a very high sensitivity among the known types of photoconductive substances. However, when this type of titanyl phthalocyanine is used in forming electrophotographic photosensitive materials, the charging property is insufficient. Consequently, for the electrophotographic photosensitive material having high characteristics, there is a demand for the development of a type of charge generating substance that has a better charging property while the high sensitivity of the electrophotographic photosensitive material is conserved.

[0014]

The purpose of the present invention is to solve the problems of the prior art by providing a type of electrophotographic photosensitive material that has an excellent charging property and high sensitivity and can form good images in reversal development.

[0015]

Means to solve the problems

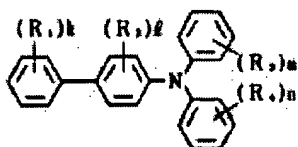
That is, the present invention provides a type of electrophotographic photosensitive material characterized by the following facts: the electrophotographic photosensitive material has a photosensitive layer containing a charge generating substance and a charge transporting substance formed on an electroconductive substrate; the charge generating substance contains a mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine having a clear peak at a

Bragg angle 2θ of $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ with respect to the characteristic $\text{CuK}\alpha$ X-ray diffraction (wavelength of 1.541 \AA), and it contains the compound represented by the following formula I.

[0016]

[Structure 3]

Formula I



(R_1 , R_3 and R_4 individually represent a hydrogen atom, halogen atom, amino group, alkoxy group, thioalkoxy group, aryloxy group, methylenedioxy group, optionally substituted alkyl group, or optionally substituted aryl group; R_2 represents a hydrogen atom, halogen atom, alkoxy group, or optionally substituted alkyl group; k , l , m and n individually represent an integer of 1, 2, 3 or 4, and, when 2 or greater, said R_1 , R_2 , R_3 and R_4 may be identical or different).

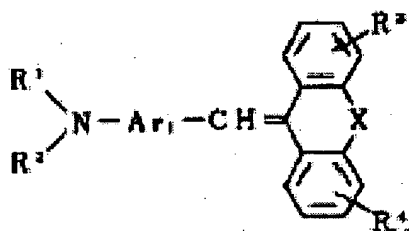
[0017]

Also, the present invention provides a type of electrophotographic photosensitive material characterized by the following facts: the electrophotographic photosensitive material has a photosensitive layer containing a charge generating substance and a charge transporting substance formed on an electroconductive substrate; the charge generating substance contains a mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine having a clear principal peak at a Bragg angle 2θ of $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ with respect to the characteristic $\text{CuK}\alpha$ X-ray diffraction (wavelength of 1.541 \AA), and it contains the compound represented by the following formula II.

[0018]

[Structure 4]

Formula II



(where, X represents $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-$, oxygen, or sulfur; R^1 and R^2 individually represent an alkyl group, aralkyl group, aromatic cyclic group or heterocyclic group; R^3 and R^4 individually represent a hydrogen atom, alkyl group, alkoxy group, or halogen atom; and Ar_1 represents a dihydric aromatic ring or heterocyclic ring).

[0019]

In the following, the present invention will be explained in more detail. The mixed crystal of phthalocyanine used in the present invention is prepared by mixing two or more types of substances to form a crystal in a homogeneous solution phase. In this case, as far as the crystal is concerned, the mixed crystal is formed from salts having the same form as can be observed in alums or from metals having similar crystal lattices or similar atomic radii. For the crystal type of the present invention, the tendency is a similar to that of the mixed crystal of phthalocyanine, and the type having a structure relatively similar to titanyl phthalocyanine tends to form the mixed crystal more easily. W. Hiller, et al. analyzed the crystal structure of titanyl phthalocyanine (Z. Kristallogr., 159, 173 (1982)); its structure has a $\text{Ti}=\text{O}$ bond protruding upward with respect to the conjugate plane of the phthalocyanine ring.

[0020]

For said titanyl phthalocyanine, for example, it is difficult to obtain a mixed crystal having the crystal type of the present invention with a high crystal purity with the nonmetallic phthalocyanine having a planar structure. Consequently, other crystals may mix into the crystal of the present invention, leading to degradation in performance. On the other hand, the crystal structure of vanadyl phthalocyanine has also been analyzed by R. Ziolo et al., J. Chem. Soc.

Dalton, 2300 (1980) performed and compared with titanyl phthalocyanine, although there is little difference between the Ti=O bond and the V=O bond, they have similar three-dimensional structures as reported in the above reference. Consequently, it is believed that vanadyl phthalocyanine has a three-dimensional structure favorable for forming a mixed crystal with titanyl phthalocyanine. In practice, vanadyl phthalocyanine may be formed from several different types of phthalocyanine, and they can form mixed crystals of the crystal type of the present invention.

[0021]

The crystal types of the mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine of the present invention include all having a clear principal peak at a Bragg angle 2θ of $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ with respect to the characteristic CuK α X-ray diffraction (wavelength of 1.541 Å). Among them, the crystal types having a clear peak at $9.6^\circ \pm 0.2^\circ$ or $9.0^\circ \pm 0.2^\circ$ in addition to said $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ are preferred. According to the present invention, the mixed crystal type crystal having clear peaks at $9.6^\circ \pm 0.2^\circ$ and $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ is most preferred.

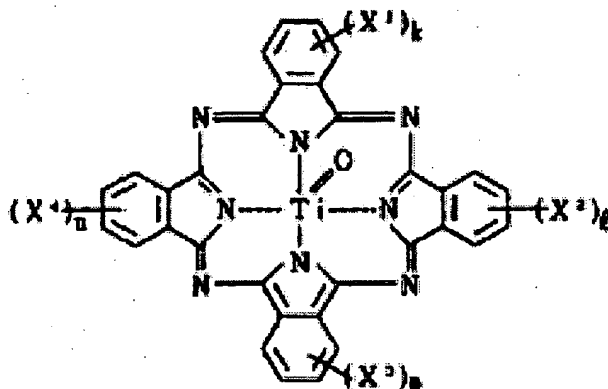
[0022]

The type of titanyl phthalocyanine preferable for use in the present invention, for example, is represented by the following formula III.

[0023]

[Structure 5]

Formula III



(where, X^1 , X^2 , X^3 , X^4 represent hydrogen atoms, halogen atoms, alkyl groups, alkoxy groups or aryloxy groups; and k, l, m and n represent integers of 0-4).

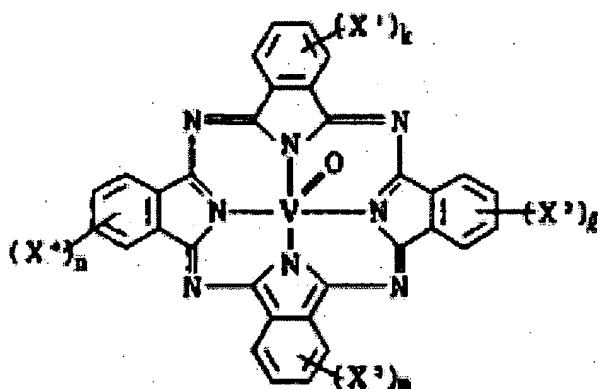
[0024]

The type of vanadyl phthalocyanine preferably used in the present invention is represented by the following formula IV.

[0025]

[Structure 6]

Formula IV



(where, X^1 , X^2 , X^3 , X^4 represent hydrogen atoms, halogen atoms, alkyl groups, alkoxy groups or aryloxy groups; and k, l, m and n represent integers of 0-4).

[0026]

The X-ray diffraction spectrum is measured under the following condition. Here, "peak" means a clear acute angle different from noise.

[0027]

X-ray diffraction spectrum measurement conditions

X-ray material in the tube bulb: Cu

Voltage: 40.0 kV

Current: 100 mA

Start angle: 6.0°

Stop angle: 35.0°

Step angle: 0.02°

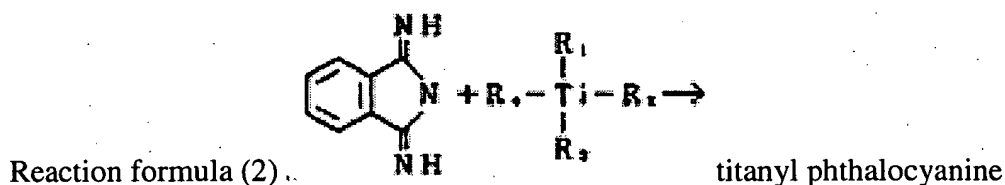
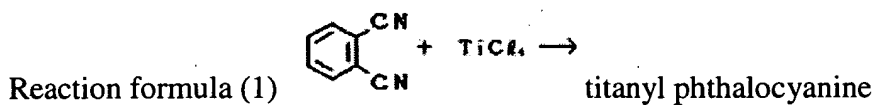
Measurement time: 0.50 sec

[0028]

Various methods may be adopted to prepare titanyl phthalocyanine for use in the present invention. As a typical method, it can be prepared according to following reaction formula (1) or (2):

[0029]

[Structure 7]



where R₁-R₄ represent leaving groups.

[0030]

Just as titanyl phthalocyanine, vanadyl phthalocyanine for use in the present invention may also be prepared by a reaction between o-phthalonitrile or 1,3-diiminoisoindoline and a vanadium reagent, such as vanadium pentoxide, acetylacetonate vanadium, etc., in 1-chloronaphthalene or other inactive solvent.

[0031]

In the prior art, the only scheme for forming a mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine is joint vapor deposition. However, as a result of a detailed study by the present inventors, it has been found that the mixed crystal can be formed using other methods, such as the method in which homogeneous dissolution is performed in a solvent, followed by

deposition, and the method in which after mixing in a solid state, milling or other shear force is applied.

[0032]

More specifically, treatment may be performed by means of recrystallization, reprecipitation, acid paste treatment, or dry or wet milling. By forming the mixed crystal in this way, the crystal type of the present invention can be obtained. However, the method for forming the mixed crystal is not limited to these methods.

[0033]

The following details examples of the methods for obtaining a mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine of the crystal type used in the present invention. An amorphous crystal can be obtained from titanyl phthalocyanine – vanadyl phthalocyanine using one of the following methods: a method in which the conventional acid paste treatment is performed to have titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine in any crystal type dissolved in concentrated sulfuric acid, and then the sulfuric acid solution is poured into water to deposit crystals that filter out, or a method in which titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine of any crystal type are mixed, and the mixture is crushed using milling or other mechanical force, or other method. Formation of the amorphous form using acid paste processing can be performed under conventional conditions. In this case, there is no special limitation on the ratio by weight of the concentrated sulfuric acid to phthalocyanine. Typically, the ratio is in the range of 5-200. Also, the quantity of water into which the concentrated sulfuric acid is poured is typically in the range of 5-100 times by ratio weight. In addition, the temperature for dissolving phthalocyanine in the concentrated sulfuric acid should be 5°C or lower, and the temperature of the water into which the sulfuric acid solution is poured is conventionally in the range of 0 - 50°C.

[0034]

Then, the obtained amorphous crystal is treated with a prescribed organic solvent to form the crystal type for use in the present invention. Examples of the organic solvents that can be used in this case include hydrocarbon-based solvents, aromatic solvents, halogen-based solvents,

alcohol, ether-based solvents, ester-based solvents, organic acids, organic amines, heterocyclic compounds, etc. As needed, sulfonic acid, trichloroacetic acid or other acids may be added. In addition, as far as the form of amorphous crystal is concerned, the wet paste state containing water or the dry state containing no water may be used. They may be selected corresponding to the type of organic solvent adopted for treatment and the purpose. In addition, in the solvent treatment, as needed, heating or milling treatment or the like may be performed. Also, as needed, the crystal treatment may be performed repeatedly. However, the method of the crystal conversion is not limited to said method.

[0035]

For the mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine used in the present invention, as long as these two phthalocyanines are present, there is no special limitation on the composition ratio of titanyl phthalocyanine to vanadyl phthalocyanine. However, it is preferred that the proportion of titanyl phthalocyanine be 50% or greater, or more preferably 80% or greater, or most preferably 90% or greater. Here, the proportion refers to the proportion by weight of titanyl phthalocyanine with respect to the total weight.

[0036]

In addition to this mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine, the electrophotographic photosensitive material of the present invention may also use other photoconductive substances. Examples of other photoconductive substances that may be used include A, B, C, amorphous, and Y-type titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine having a peak at a Bragg angle 2θ of 27.2° , as well as various crystal types of nonmetallic phthalocyanine, copper phthalocyanine, and other metallic phthalocyanines, naphthalocyanine, other porphyrin derivatives, azo compounds, dibromoanthanthrolone and other polycyclic quinine compounds, pyrylium compounds and eutectic complexes of pyrylium compounds, squarium compounds, etc.

[0037]

According to the present invention, at least one type of the compounds represented by said Formula I or Formula II may be used as charge transporting substance.

[0038]

In Formula I, R_1 , R_2 , R_3 and R_4 represent halogen atoms, such as fluorine, chlorine, bromine, iodine, etc., alkyl groups such as methyl, ethyl, propyl, butyl, cyclohexyl, etc., alkoxy groups such as methoxy, ethoxy, propoxy, butoxy, etc. Examples of aryl groups represented by R_1 , R_3 or R_4 include phenyl, naphthyl, anthracene, pyrene, other condensed polycyclic groups, etc.

[0039]

In Formula II, examples of the alkyl groups represented by R^1 , R^2 , R^3 , or R^4 include methyl, ethyl, propyl, butyl, cyclohexyl, etc. Examples of the aralkyl groups represented by R^1 or R^2 include benzyl, phenylethyl, methylbenzyl, naphthylmethyl, etc. Examples of the aromatic cyclic groups represented by them include phenyl, naphthyl, biphenyl, etc. Examples of the heterocyclic groups represented by them include pyridyl, quinolyl, thienyl, furyl, etc.

[0040]

Examples of the alkoxy groups represented by R^3 or R^4 include methoxy, ethoxy, propoxy, butoxy, etc. Examples of halogen atoms represented by them include fluorine, chlorine, bromine, iodine, etc. Also, examples of the dihydric aromatic rings or heterocyclic rings represented by Ar_1 include phenylene, naphthylene, etc.

[0041]

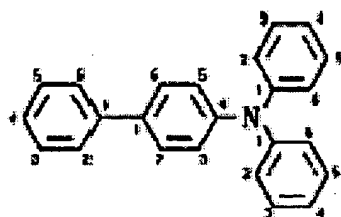
These groups are optionally substituted. Examples of the substituents include alkyl groups, alkoxy groups, aryl groups, amino groups, halogen atoms, etc. These substituents themselves are also optionally substituted.

[0042]

In the following, examples of the compounds represented by Formula I or Formula II preferably used in the present invention are listed. However, the present invention is not limited to them.

[0043]

[Structure 8]



① 化合物 No	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1-1	H	H	4-C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	H
2	H	H	4-CH ₃	4-CH ₃
3	H	H	3-CH ₃	3-CH ₃
4	H	H	2-CH ₃	2-CH ₃
5	H	H	4-CH ₃	H
6	H	H	4-C ₂ H ₅	4-C ₂ H ₅
7	H	H	4-C ₂ H ₅	H
8	H	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
9	H	H	3-OCH ₃	3-OCH ₃
10	H	H	2-OCH ₃	2-OCH ₃
11	H	H	4-OCH ₃	H
12	H	H	4-OCH ₃	4-CH ₃
13	H	H	4-OC ₂ H ₅	H
14	H	H	4-iC ₃ H ₇	4-iC ₃ H ₇
15	H	H	4-NEt ₂	H
16	H	H	4-C ₆ H ₅	H
17	H	H	4-C ₆ H ₅	4-C ₆ H ₅
18	H	H	4-CH ₂ C ₆ H ₅	H
19	H	H	4-Cl	H
20	4-CH ₃	H	H	H
21	H	H	4-CH ₃	4-CH ₃
22	H	H	3-CH ₃	3-CH ₃
23	H	H	2-CH ₃	2-CH ₃

Key: 1 Compound No.

[0044]

[Structure 9]

①

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1-24	H	H	4-CH ₃	H
25	H	H	4-C ₂ H ₅	H
26	H	H	4-C ₂ H ₅	4-C ₂ H ₅
27	4-CH ₃	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
28	4-CH ₃	H	3-OCH ₃	3-OCH ₃
29	4-CH ₃	H	4-OCH ₃	H
30	4-CH ₃	H	4-OC ₂ H ₅	H
31	4-CH ₃	H	4-NEt ₂	H
32	4-CH ₃	H	4-C ₂ H ₅	4-C ₂ H ₅
33	4-CH ₃	H	4-C ₂ H ₅	H
34	4-CH ₃	H	3-Cl	H
35	4-C ₂ H ₅	H	4-CH ₃	4-CH ₃
36	4-C ₂ H ₅	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
37	4-C ₂ H ₅	H	3-CH ₃	H
38	4-C ₂ H ₅	H	3-CH ₃	3-CH ₃
39	3-CH ₃	H	4-CH ₃	4-CH ₃
40	3-CH ₃	H	3-CH ₃	3-CH ₃
41	3-CH ₃	H	2-CH ₃	2-CH ₃
42	3-CH ₃	3-CH ₃	H	H
43	H	3-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃
44	H	3-CH ₃	3-CH ₃	3-CH ₃
45	H	2-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃
46	4-C ₂ H ₅	H	H	H
47	3-CH ₃	H	H	H
48	2-CH ₃	H	H	H
49	2-CH ₃	H	4-CH ₃	4-CH ₃
50	2-CH ₃	H	3-CH ₃	3-CH ₃
51	H	H	2,4-(CH ₃) ₂	H
52	H	H	3,4-CH ₂ O	H

Key: 1 Compound No.

[0045]

[Structure 10]

①

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1-59	H	H	4-C ₂ H ₅	4-C ₂ H ₅
60	4-OCH ₃	H	H	H
61	4-OCH ₃	H	4-CH ₃	4-CH ₃
62	4-OCH ₃	H	3-CH ₃	3-CH ₃
63	4-OCH ₃	H	4-CH ₃	H
64	4-OCH ₃	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
65	4-OCH ₃	H	4-OCH ₃	H
66	4-OCH ₃	H	4-OCH ₃	4-CH ₃
67	4-OC ₂ H ₅	H	H	H
68	4-OC ₂ H ₅	H	4-CH ₃	4-CH ₃
69	4-OC ₂ H ₅	H	3-CH ₃	3-CH ₃
70	4-OC ₂ H ₅	H	4-CH ₃	H
71	3-Cl	H	4-CH ₃	4-CH ₃
72	3-Cl	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
73	3-OC ₂ H ₅	H	H	H
74	3-OC ₂ H ₅	H	4-CH ₃	4-CH ₃
75	3-OC ₂ H ₅	H	3-CH ₃	3-CH ₃
76	H	H	4-nC ₃ H ₇	H
77	4-nC ₃ H ₇	H	H	H
78	4-nC ₃ H ₇	H	4-CH ₃	4-CH ₃
79	4-C ₂ H ₅	H	4-nC ₃ H ₇	4-nC ₃ H ₇
80	4-SCH ₃	H	H	H
81	4-SCH ₃	H	4-CH ₃	4-CH ₃
82	H	H	4-SCH ₃	4-SCH ₃
83	H	H	4-SCH ₃	H
84	H	H	4-tC ₄ H ₉	4-tC ₄ H ₉

Key: 1 Compound No.

[0046]

[Structure 11]

①

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1 - 85	H	H	4- C_6H_5	4- C_6H_5
86	4- $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	H	H	H
87	4- $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	H	4- CH_3	4- CH_3
88	4- $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	H	4- OCH_3	H
89	4- $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	H	3- CH_3	3- CH_3
90	4- $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	H	2- CH_3	2- CH_3
91	4- $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	H	4- OCH_3	4- OCH_3
92	4- $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	H	3- OCH_3	3- OCH_3
93	4- CH_3	H	4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(p)$	H
94	4- CH_3	H	4- tC_6H_5	4- tC_6H_5
95	4- CH_3	H	4- iC_6H_5	4- iC_6H_5
96	4- C_6H_5	H	4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(p)$	H
97	4- C_6H_5	H	4- tC_6H_5	4- tC_6H_5
98	4- C_6H_5	H	4- iC_6H_5	4- iC_6H_5
99	4- OCH_3	H	4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(p)$	H
100	4- OCH_3	H	4- tC_6H_5	4- tC_6H_5
101	4- OCH_3	H	4- iC_6H_5	4- iC_6H_5
102	4- tC_6H_5	H	H	H
103	4- tC_6H_5	H	4- CH_3	4- CH_3
104	4- tC_6H_5	H	3- CH_3	3- CH_3
105	4- tC_6H_5	H	2- CH_3	2- CH_3
106	4- tC_6H_5	H	4- OCH_3	4- OCH_3
107	4- tC_6H_5	H	4- OCH_3	H
108	4- tC_6H_5	H	4- tC_6H_5	4- tC_6H_5
109	4- tC_6H_5	H	4- iC_6H_5	4- iC_6H_5
110	4- tC_6H_5	H	4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(p)$	H

Key: 1 Compound No.

[0047]

[Structure 12]

①

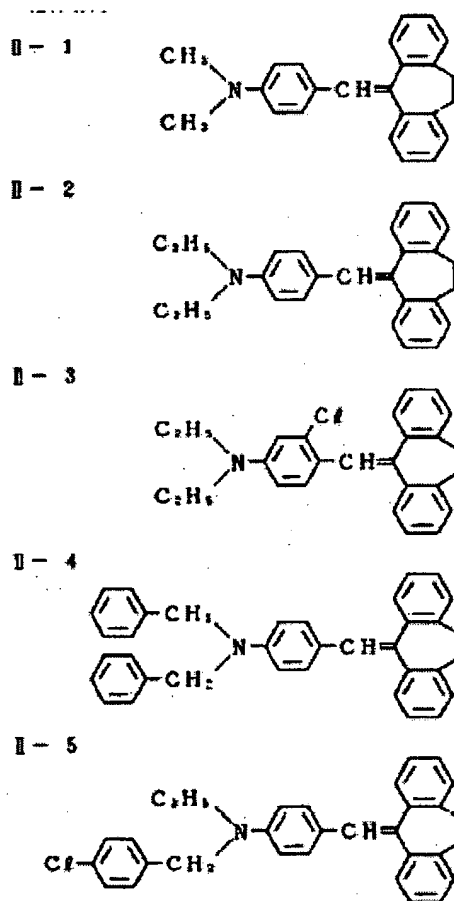
化合物No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1-111	4-OC ₂ H ₅	H	4-CH ₃	4-CH ₃
112	4-OC ₂ H ₅	H	3-CH ₃	3-CH ₃
113	4-OC ₂ H ₅	H	2-CH ₃	2-CH ₃
114	4-OC ₂ H ₅	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
115	4-OC ₂ H ₅	H	4-OCH ₃	H
116	4-OC ₂ H ₅	H	4-tC ₄ H ₉	4-tC ₄ H ₉
117	4-OC ₂ H ₅	H	4-iC ₄ H ₉	4-iC ₄ H ₉
118	4-OC ₂ H ₅	H	4-C ₆ H ₅ CH ₂ (p)	H
119	H	3-CH ₃	4-tC ₄ H ₉	4-tC ₄ H ₉
120	H	3-CH ₃	4-C ₆ H ₅ CH ₂ (p)	H
121	H	3-OCH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃
122	H	3-OCH ₃	3-CH ₃	3-CH ₃
123	H	3-OCH ₃	4-OCH ₃	4-OCH ₃
124	H	3-OCH ₃	4-tC ₄ H ₉	4-tC ₄ H ₉
125	H	3-OCH ₃	4-C ₆ H ₅ CH ₂ (p)	H
126	4-NH ₂	H	4-CH ₃	4-CH ₃
127	3-CH ₃	3-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃
128	3-CH ₃	3-CH ₃	3-CH ₃	3-CH ₃
129	3-CH ₃	3-CH ₃	2-CH ₃	2-CH ₃
130	3-CH ₃	3-CH ₃	4-OCH ₃	4-OCH ₃
131	H	3-CH ₃	4-OCH ₃	4-OCH ₃
132	H	H	H	H

Key: 1 Compound No.

[0048]

[Structure 13]

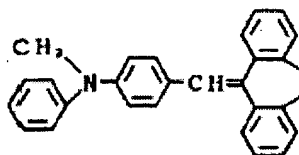
<Compound examples>



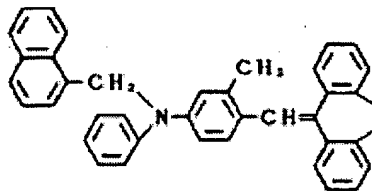
[0049]

[Structure 14]

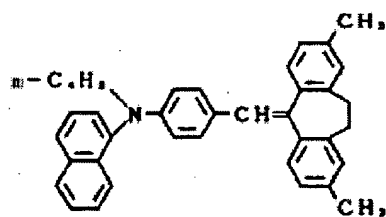
II - 6



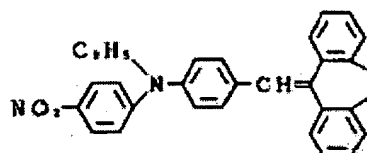
II - 7



II - 8



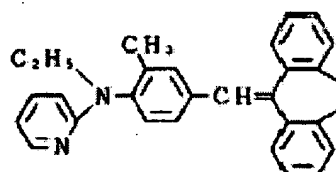
II - 9



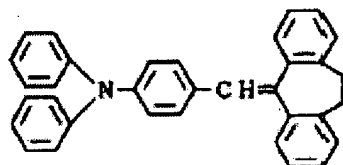
[0050]

[Structure 15]

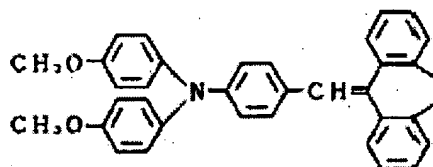
II - 10



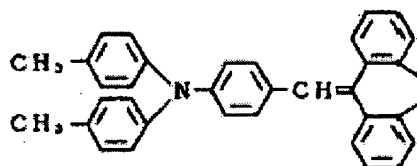
II - 11



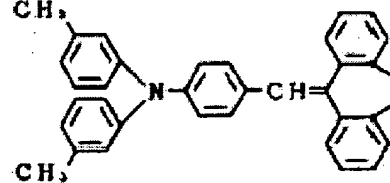
II - 12



II - 13



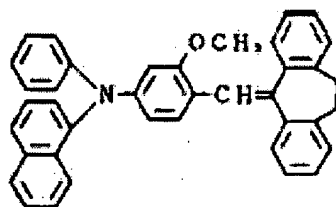
II - 14



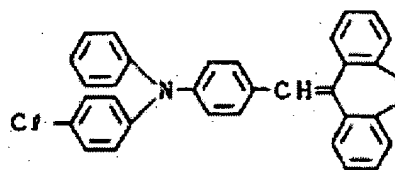
[0051]

[Structure 16]

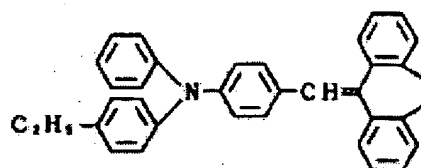
II - 15



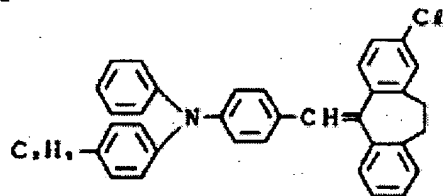
II - 16



II - 17



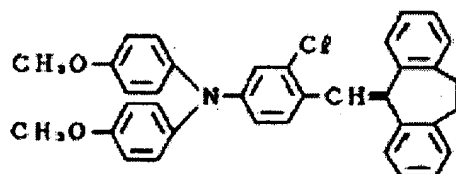
II - 18



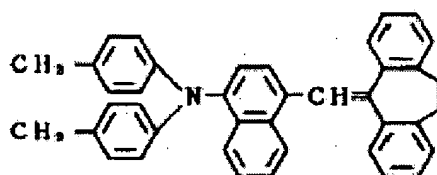
[0052]

[Structure 17]

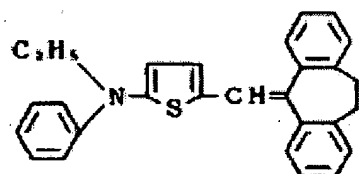
II - 19



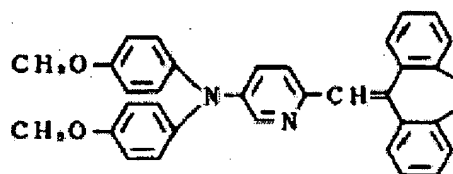
II - 20



II - 21



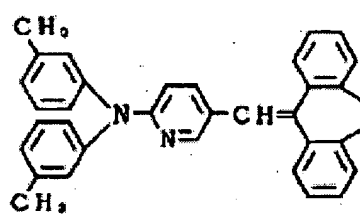
II - 22



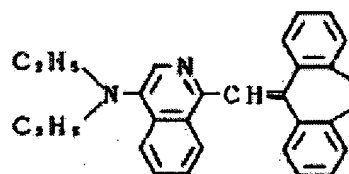
[0053]

[Structure 18]

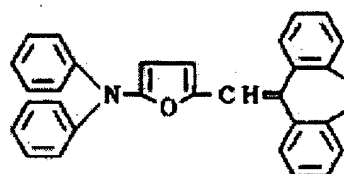
II - 23



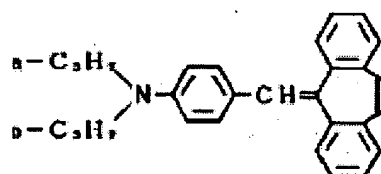
II - 24



II - 25



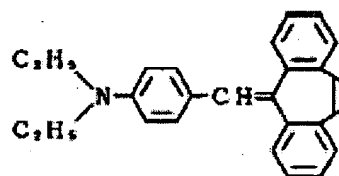
II - 26



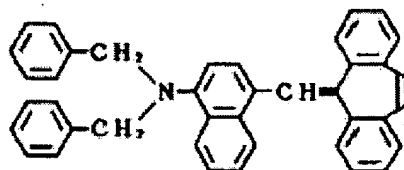
[0054]

[Structure 19]

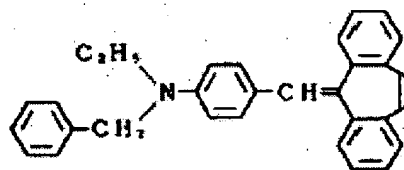
I - 27



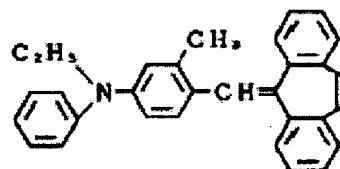
I - 28



I - 29



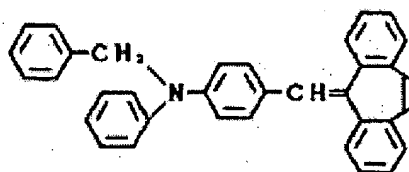
I - 30



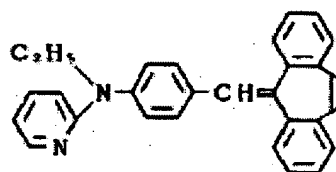
[0055]

[Structure 20]

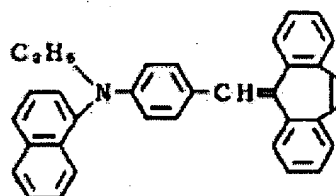
II - 31



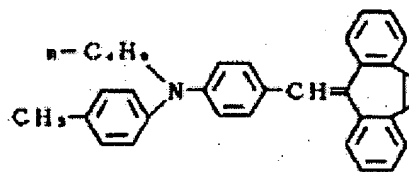
II - 32



II - 33



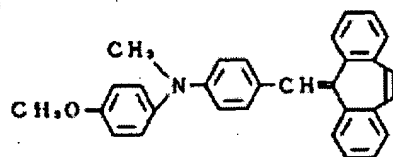
II - 34



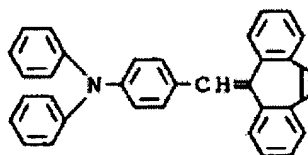
[0056]

[Structure 21]

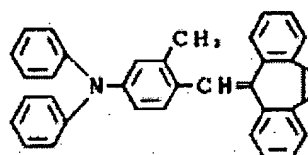
I - 35



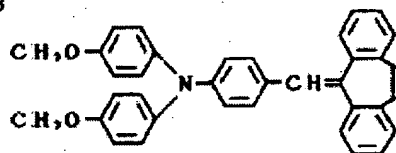
I - 36



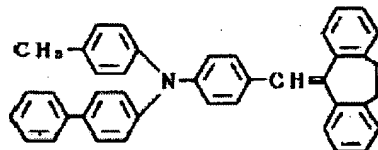
I - 37



I - 38



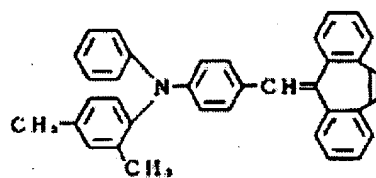
I - 39



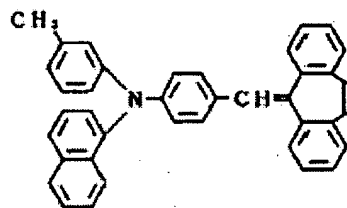
[0057]

[Structure 22]

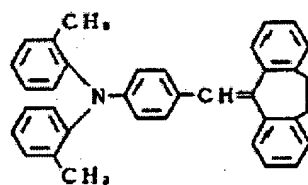
II - 40



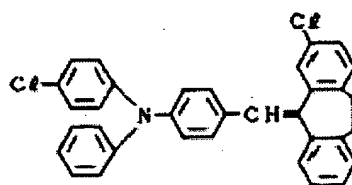
II - 41



II - 42



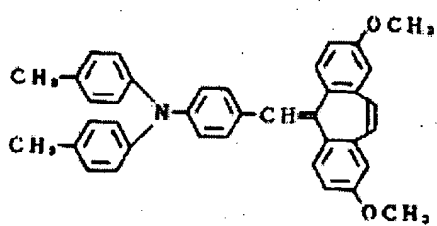
II - 43



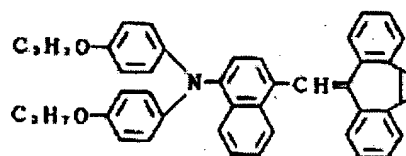
[0058]

[Structure 23]

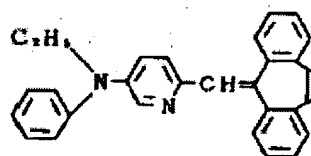
II - 44



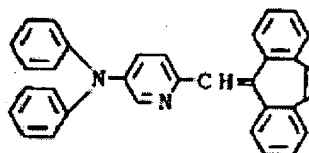
II - 45



II - 46



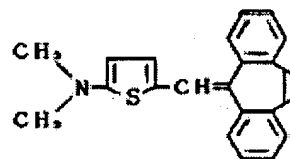
II - 47



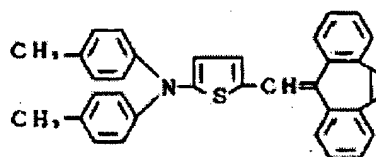
[0059]

[Structure 24]

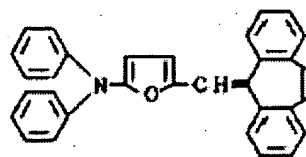
I - 48



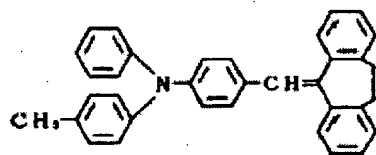
I - 49



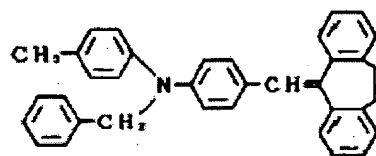
I - 50



I - 51



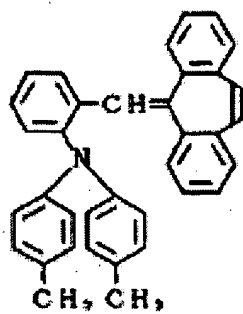
I - 52



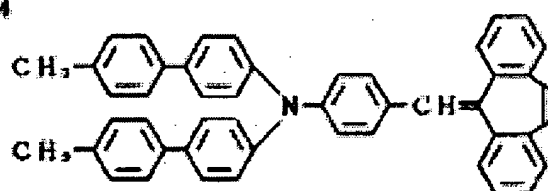
[0060]

[Structure 25]

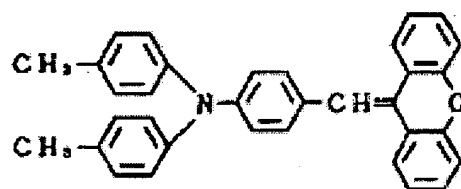
II - 53



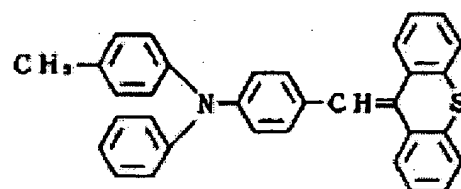
II - 54



II - 55



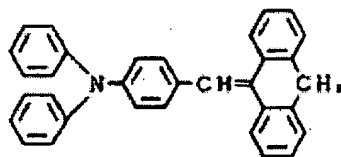
II - 56



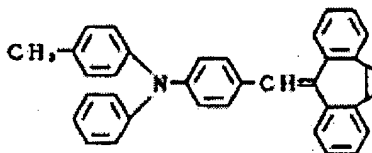
[0061]

[Structure 26]

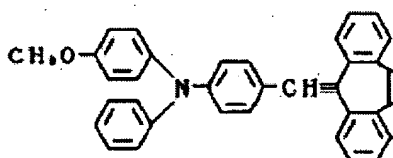
II - 57



II - 58



II - 59



[0062]

According to the present invention, the compounds represented by Formula I may be used either alone or as a mixture of several types, and the compounds represented by Formula II also may be used either alone or as a mixture of several types. In addition, they may be used together with other charge transporting substances.

[0063]

There are various forms for the constitution of the photosensitive materials. The photosensitive material of the present invention may adopt any of these forms. Especially, the laminated or dispersion type function-separated type photosensitive material is preferred. In this case, conventionally, the structures shown in Figures 1(A)-(F) are adopted. For the laminar structure shown in (A), charge generation layer (2) is formed on electroconductive substrate (1), and charge transport layer (3) is laminated on it to form photosensitive layer (4). In the structure shown in (B), photosensitive layer (4') is formed from charge generation layer (2) and charge transport layer (3) set in the reverse order to that in the above. For the structure shown in (C), intermediate layer (5) is set in between photosensitive layer (4) and electroconductive substrate

(1) in the laminar structure of (A). For the laminar structure shown in (E), photosensitive layer (4") including charge generation layer (6) and charge transport layer (7) is formed. For structure (F), intermediate layer (5) is set in between photosensitive layer (4") and electroconductive substrate (1) in this structure. For structures (A)-(F) in Figure 1, a protective layer may be formed on the outermost layer.

[0064]

When the photosensitive layer is formed, an effective method is coating a solution containing the charge generating substance or charge transporting substance alone or together with a binder and an additive dissolved in it. However, as the solubility of the charge generating substance is usually low, an effective method adopted in this case is dispersion of the charge generating substance to fine particles in an appropriate dispersing medium by means of a ball mill, a sand mill, a homogenizer, or other dispersing device to form the liquid for coating. In this case, the binder and additive are added to a conventional dispersion for use.

[0065]

The solvent or dispersion medium for use in forming the photosensitive layer may be selected in a wide range, such as n-butylamine, ethylenediamine, N,N-dimethylformamide, acetone, methyl ethyl ketone, methyl isopropyl ketone, methyl isobutyl ketone, cyclohexanone, 4-methoxy-4-methyl-2-pentanone, tetrahydrofuran, dioxane, ethyl acetate, n-butyl acetate, t-butyl acetate, methyl cellosolve, ethyl cellosolve, butyl cellosolve, ethylene glycol dimethyl ether, toluene, xylene, acetophenone, chloroform, dichloromethane, dichloroethane, trichloroethane, methane, ethanol, propanol, butanol, etc.

[0066]

When a binder is used in forming the charge generation layer and charge transport layer, any type of binder may be selected for use. Especially, the high-molecular weight polymers that are hydrophobic and have film forming property are preferred. Examples of these polymers include polycarbonate, polycarbonate Z resin, acrylic resin, methacrylic resin, polyvinyl chloride, polyvinylidene chloride, polystyrene, styrene-butadiene copolymer, polyvinyl acetate, polyvinylformal, polyvinylbutyral, polyvinylacetal, polyvinylcarbazole, styrene-alkyd resin,

silicone resin, silicone-alkyd resin, silicone-butyral resin, polyester, polyurethane, polyamide, epoxy resin, phenolic resin, vinylidene chloride-acrylonitrile copolymer, vinyl chloride-vinyl acetate copolymer, vinyl chloride-vinyl acetate-maleic anhydride copolymer, etc. However, the types are not limited to them.

[0067]

The proportion of charge generating substance with respect to binder is preferably in the range of 10-600 wt%, or preferably in the range of 50-400 wt%. The proportion of charge transporting substance with respect to binder is preferably in the range of 10-500 wt%. The thickness of the charge generation layer is preferably in the range of 0.01-20 μm , or more preferably in the range of 0.05-5 μm . The thickness of the charge transport layer is preferably in the range of 1-100 μm , or more preferably in the range of 5-30 μm .

[0068]

In order to increase the sensitivity, to reduce the residual potential, and to alleviate fatigue in repeated use, said photosensitive layer may contain an electroreceptive substance. Examples of the electroreceptive substances that may be used include succinic anhydride, maleic anhydride, dibromosuccinic anhydride, phthalic anhydride, tetrachlorophthalic anhydride, tetrabromophthalic anhydride, 3-nitrophthalic anhydride, 4-nitrophthalic anhydride, pyromellitic anhydride, mellitic anhydride, tetracyanoethylene, tetracyanquinodimethane, o-dinitrobenzene, m-dinitrobenzene, 1,3,5-trinitrobenzene, p-nitrobenzonitrile, picryl chloride, quinine chloroimide, chloranyl, bromanyl, dichlorodicyano-p-benzoquinone, anthraquinone, dinitroanthraquinone, 9-fluorenilidene malononitrile, polynitro-9-fluorenilidene malononitrile, picrynic acid, o-nitrobenzoic acid, p-nitrobenzoic acid, 3,5-dinitrobenzoic acid, pentafluorobenzoic acid, 5-nitrosalicylic acid, 3,5-dinitrosalicylic acid, phthalic acid, mellitic acid, and other compounds having high electron affinity. The quantity of electron affinitive substance added to 100 parts by weight of the charge generating substance is preferably in the range of 0.01-200 parts by weight, or more preferably in the range of 0.1-100 parts by weight.

[0069]

In order to improve the preservation property, durability and environment resistance dependence, said photosensitive layer may also contain an oxidation inhibitor, light stabilizer, and other degradation inhibitors. Examples of the compounds that may be used effectively for this purpose include tocopherol and other chromanol derivatives, their etherized compounds and esterified compounds, polyarylalkane compounds, hydroquinone derivatives and their mono- and dietherized compounds, benzophenone derivatives, benzotriazole derivatives, thioether compounds, phosphonic ester, phosphorous ester, phenylenediamine derivatives, phenol compounds, hindered phenol compounds, straight-chain amine compounds, cyclic amine compounds, hindered amine compounds, etc. Examples of especially effective compounds include "Irganox 1010," "Irganox 565" (product of Ciba Geigy Corp.), "Sumirizer-bht," "Sumirizer MDP" (products of Sumitomo Chemical Industries, Corp.), and other hindered phenol compounds, as well as "Sanol LS-2626," "Sanol LS-622LD" (products of Sankyo Co., Ltd.), and other hindered amine compounds.

[0070]

The binders for use in said charge generation layer and charge transport layer listed in the above may also be used in the intermediate layer, protective layer, etc. Also, the following binders can be used effectively in the intermediate layer and protective layer: nylon resin, ethylene-vinyl acetate copolymer, ethylene-vinyl acetate-maleic anhydride copolymer, ethylene-vinyl acetate-methacrylic acid copolymer, and other ethylenebased resins, polyvinyl alcohol, cellulose derivatives, etc. Also, one may make use of melamine, epoxy resin, isocyanate, and other thermosetting binders or binders that are cured by means of chemical curing.

[0071]

As far as the electroconductive substrate is concerned, in addition to metal plates, metal drums, etc., one may also make use of electroconductive polymers, indium oxide, and other electroconductive compounds. Also, it may be prepared by coating, vapor depositing and laminating a thin layer of metal, such as aluminum, vanadium, etc., on a plastic film or other base material.

[0072]

In the following, the present invention will be explained in more detail with reference to application examples. However, the present invention is not limited to them.

[0073]

Application examples

Preparation of titanyl phthalocyanine

29.2 g of 1,3-diiminoisoindoline, 200 mL of o-dichlorobenzene, and 20.4 g of titanium tetra-n-butoxide were mixed, and the mixture was refluxed for 3 h in a nitrogen gas flow. After allowing to stand for cooling to room temperature, the deposited crystals were filtered out and washed with o-dichlorobenzene and then washed with methanol. In addition, the obtained crystals were agitated and washed in several rounds at room temperature in a 2% aqueous solution of hydrochloric acid. Then, it was repeatedly washed in several rounds with deionized water. After that, it was washed with methanol and was dried. As a result, 24.2 g of bluish violet titanyl phthalocyanine crystals were obtained.

[0074]

Preparation of vanadyl phthalocyanine

29.2 g of 1,3-diiminoisoindoline, 200 mL of o-dichlorobenzene, and 8 g of vanadium acetyl acetonate were mixed, and the mixture was refluxed for 5 h in a nitrogen gas flow. After allowing to stand for cooling to room temperature, the deposited crystals were filtered out and washed with o-dichlorobenzene and then washed with methanol. In addition, the obtained crystals were agitated and washed in several rounds at room temperature in a 2% aqueous solution of hydrochloric acid. Then, it was repeatedly washed in several rounds with deionized water. After it was dried, the crystals were recrystallized with 1-chloronaphthalene, forming 18.9 g of violet vanadyl phthalocyanine.

[0075]

Synthesis Example 1

4 g of titanyl phthalocyanine and 1 g of vanadyl phthalocyanine were dissolved in 250 g of 96% sulfuric acid under ice cooling. The sulfuric acid was then poured into 5 L of water, and the deposited wet paste in an amorphous state was filtered out.

[0076]

Then, the wet paste was mixed with 50 g of o-dichlorobenzene, and the mixture was agitated at 50°C for 2 h. After the reaction solution was diluted with methanol, it was filtered. The obtained crystals were washed in several rounds with methanol to obtain blue crystals. The obtained crystals were found to be a mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine used in the present invention and having peaks at Bragg angles 2θ of 9.6° and 27.2° as shown in Figure 2.

[0077]

Synthesis Example 2

5 g of the powder obtained by drying the wet paste obtained in Synthesis Example 1 and 25 g of p-toluenesulfonic acid were mixed. Then, 500 mL of acetic acid were added, and the mixture was heated with reflux for 5 h. The reaction product was filtered out. Then, water washing was repeated in several rounds of 30 min in methanol. After that, it was filtered and dried to obtain blue crystals. The obtained crystals were found to be a mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine used having peaks at Bragg angles 2θ of 9.0° and 27.2° as shown in Figure 2.

[0078]

Synthesis Example 3

4 g of titanyl phthalocyanine and 1 g of vanadyl phthalocyanine were dissolved in 250 g of 96% sulfuric acid under ice cooling. The sulfuric acid solution was poured in 5 L of water, and the deposited wet paste in the amorphous state was filtered out. The wet paste was subjected to milling treatment in 250 mL of methanol for 24 h. Then, the crystals were filtered and dried, forming bluish violet crystals. The crystals had a clear peak at a Bragg angle 2θ of 27.2° in the

X-ray diffraction spectrum as shown in Figure 4. The remaining portion of the spectrum broadens, and no clear peak was observed.

[0079]

Synthesis Example 4

Blue crystals were prepared in the same way as in Synthesis Example 1, except that the quantities of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine were changed from those in Synthesis Example 1 to 2.5 g of titanyl phthalocyanine and 2.5 g of vanadyl phthalocyanine. The obtained crystals had peaks at Bragg angles 2θ of 9.6° and 27.2° as shown in Figure 5.

[0080]

Synthesis Example 5

Blue crystals were prepared in the same way as in Synthesis Example 1, except that the quantities of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine were changed from those in Synthesis Example 1 to 4.75 g of titanyl phthalocyanine and 0.25 g of vanadyl phthalocyanine. The obtained crystals had peaks at Bragg angles 2θ of 9.6° and 27.2° as shown in Figure 6.

[0081]

Comparative Synthesis Example 1

2 g of the powder obtained by drying the wet paste obtained in Synthesis Example 1 were recrystallized by means of 1-chloronaphthalene. It was found that the obtained crystals were A-type crystals as a mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine having peaks at Bragg angles 2θ of 9.2° , 10.5° , 13.1° , 15.0° , 26.2° , and 27.1° as shown in Figure 7.

[0082]

Comparative Synthesis Example 2

2 g of the power obtained by drying the wet paste obtained in Synthesis Example 1 were heated with reflux in 150 mL of 1,1,2,2-tetrachloroethane, forming B-type crystals as a mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine having peaks at Bragg angles 2θ of 7.5° and 28.6° as shown in Figure 6.

[0083]

Application Example 1

1 part of the mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine of the present invention obtained in Synthesis Example 1, 1 part of a silicone resin ("KR-5340, 15% solution in xylene and butanol, product of Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) as binder resin, and 100 parts of methyl ethyl ketone as a dispersion medium were dispersed using a sand mill to form a dispersion. The dispersion was coated with a wire bar on a polyester base having aluminum vapor deposited on it to form a 0.2- μ m-thick charge generation layer.

[0084]

Then, a solution prepared by dissolving 1 part of the charge transporting substance, 1.3 parts of polycarbonate resin "Uipilon Z200" (product of Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd.) and a minute quantity of silicone oil "KF-54" (product of Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) in 10 parts of 1,2-dichloroethane was coated using a blade coating machine, and was dried to form a charge transport layer with a film thickness of 20 μ m. The photosensitive material obtained in this case was designated Sample 1.

[0085]

Application Example 2

A photosensitive material was prepared in the same way as in Application Example 1, except that instead of the mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine obtained in Synthesis Example 1, the mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine obtained in Synthesis Example 2 was used. This photosensitive material was designated Sample 2.

[0086]

Application Example 3

A photosensitive material was prepared in the same way as in Application Example 1, except that instead of the mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine obtained in Synthesis Example 1, the mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl

phthalocyanine obtained in Synthesis Example 3 was used. This photosensitive material was designated Sample 3.

[0087]

Application Example 4

A photosensitive material was prepared in the same way as in Application Example 1, except that instead of the mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine obtained in Synthesis Example 1, the mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine obtained in Synthesis Example 4 was used. This photosensitive material was designated Sample 4.

[0088]

Application Example 5

A photosensitive material was prepared in the same way as in Application Example 1, except that instead of the mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine obtained in Synthesis Example 1, the mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine obtained in Synthesis Example 5 was used. This photosensitive material was designated Sample 5.

[0089]

Application Examples 6-18

3 parts of copolymerized polyamide "Luckamide 5003" (product of Dai-Nippon Ink Co., Ltd.) were dissolved in 100 parts of methanol under heating. After filtering with a 0.6- μ m filter, the solution was dip coated on an aluminum drum, forming a 0.5- μ m-thick primer layer.

[0090]

In addition, a dispersion prepared by dispersing 3 parts of the mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine of the present invention obtained in Synthesis Example 1, 3 parts (solid portion) of a silicone resin ("KR-5240, 15% xylene, butanol solution," product of Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), and 100 parts of methyl isobutyl ketone as a

dispersing medium was dip coated on said primer layer, forming a 0.2- μ m-thick charge generation layer.

[0091]

Then, a solution prepared by dissolving 1 part of the charge transporting substance listed in Table 2, 1.5 parts of polycarbonate resin "Uipilon Z-200" (product of Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd.) and a minute quantity of silicone oil "KF-54" (product of Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) in 10 parts of 1,2-dichloroethane was coated using a blade coating machine, and was dried, forming a 20- μ m-thick charge transport layer. The photosensitive materials obtained in this way were designated Samples 6-18.

[0092]

Comparative Example 1

A photosensitive material was prepared in the same way as in Application Example 1, except that instead of the mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine obtained in Synthesis Example 1 and used in Application Example 1, the compound obtained in Comparative Synthesis Example 1 was used. The obtained photosensitive material was designated Comparative Sample (1).

[0093]

Comparative Example 2

A photosensitive material was prepared in the same way as in Application Example 1 [sic, 2], except that instead of the mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine obtained in Synthesis Example 2 and used in Application Example 2, the compound obtained in Comparative Synthesis Example 2 was used. The obtained photosensitive material was designated Comparative Sample (2).

[0094]

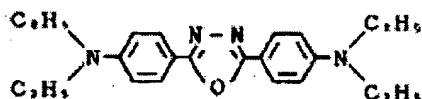
Comparative Example 3

A photosensitive material was prepared in the same way as in Application Example 6, except that the following charge transporting substance was used in place of the charge

transporting substance used in Application Example 6. The obtained photosensitive material was designated Comparative Sample (3).

[0095]

[Structure 27]



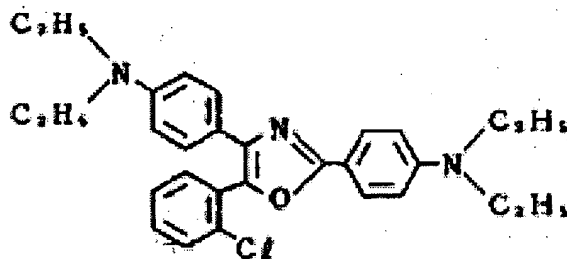
[0096]

Comparative Example 4

A photosensitive material was prepared in the same way as in Application Example 6, except that the following listed charge transporting substance was used in place of the charge transporting substance used in Application Example 6. The obtained photosensitive material was designated Comparative Sample (4).

[0097]

[Structure 28]



[0098]

Evaluation 1

The samples prepared above were evaluated using a paper analyzer EPA-8100 (product of Kawaguchi Electric Co., Ltd.) as follows. First of all, corona charging was performed under the conditions of $-80 \mu\text{A}$ for 5 sec. The surface potential V_a right after charging and potential V_i 5 sec after charging were determined. Then, exposure was performed with a surface luminance of 2 lux. The exposure quantity $E_{1/2}$ needed for the surface potential to become $1/2V_i$ was

determined. Also, the following formula was used to compute the dark potential. The results are listed in Table 1.

[0099]

[Equation 1]

$$D = 100 (V_a - V_i) / V_a \quad (\%)$$

[0100]

Evaluation 2

The observed sample was placed on a remodeled "U-Bix 1550" (product of Konica Corp., with a semiconductor laser as the light source) to perform reversal development, and evaluation was performed using the black spots in the white background portion of the copy of image. In evaluation of the black spots, an image analysis device "Omnicon Model 3000" (product of Shimadzu Corp.) was used to measure the spot size and number of black spots, and the number of black spots with a size ϕ (diameter) of 0.05 mm or larger in an area of 1 cm² was used for evaluation. The grades for evaluation of the black spots are listed below. The results are listed in Table 2.

[0101]

[Table 1]

Grades for evaluation

① ϕ 0.05mm以上の黒斑点	黒斑点判定	②
1個/cm ² 以下 ③	○	
2~10個/cm ² ④	△	
11個/cm ² 以上 ⑤	×	

- Key:
- 1 Black spots of ϕ 0.05 mm or larger
 - 2 Judgment of black spots
 - 3 1 spot/cm² or less
 - 4 2-10 spots/cm²
 - 5 More than 11 spots/cm²

[0102]

[Table 2]

① サンプル名	② 電荷 輸送物質	V _a (V)	V _I (V)	D (%)	E1/2 (lux · sec)	③ 黒斑点 評価
サンプル1	I-2	-1050	-873	16.9	0.32	○
サンプル2	II-36	-1034	-845	18.3	0.43	○
サンプル3	I-8	-1067	-869	18.6	0.38	○
サンプル4	II-11	-1010	-824	18.4	0.51	○
サンプル5	I-20	-1101	-891	19.1	0.44	○
④ サンプル6	I-51	-1092	-854	21.8	0.37	○
サンプル7	I-71	-1062	-864	18.6	0.35	○
サンプル8	I-82	-1009	-816	19.1	0.39	○
サンプル9	I-93	-1050	-859	18.2	0.41	○
サンプル10	I-116	-1082	-862	20.3	0.42	○
サンプル11	I-127	-1090	-849	22.1	0.37	○
サンプル12	II-13	-1023	-841	17.8	0.47	○
サンプル13	II-50	-1067	-863	18.7	0.37	○
サンプル14	II-27	-1081	-888	17.9	0.39	○
サンプル15	II-35	-1034	-820	20.7	0.42	○
サンプル16	II-41	-1058	-861	18.6	0.47	○
サンプル17	II-55	-1017	-852	16.2	0.35	○
サンプル18	II-57	-1021	-847	17.0	0.40	○
⑤ 比較サンプル(1)	I-2	-1107	-935	15.5	1.75	△
比較サンプル(2)	II-36	-958	-687	28.3	1.28	△
比較サンプル(3)	-	-1018	-814	20.0	0.85	×
比較サンプル(4)	-	-1006	-810	19.6	0.76	×

Key: 1 Sample name
 2 Charge transporting substance
 3 Grade of evaluation of black spots
 4 Sample
 5 Comparative Sample

[0103]

As can be seen from Table 2, the electrophotographic photosensitive material containing the mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine of the crystal type of the present invention and the compound represented by formula [I] or [II] has a high sensitivity, and it can provide excellent image characteristics even in reversal development.

[0104]

Effects of the invention

The electrophotographic photosensitive material containing the mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine of the crystal type of the present invention and a hydrazone compound or diphenylmethane derivative has a high sensitivity and displays excellent image characteristics in reversal development. Consequently, it can be used as a preferable photosensitive material for forming images in printers, copiers, etc.

Explanation of the figures

Figures 1(A)-(F) are cross-sectional views illustrating the laminar structures of the photosensitive materials of the present invention.

Figure 2 is an X-ray diffraction spectrum of the mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine of the present invention.

Figure 3 is an X-ray diffraction spectrum of the mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine of the present invention.

Figure 4 is an X-ray diffraction spectrum of the mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine of the present invention.

Figure 5 is an X-ray diffraction spectrum of the mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine of the present invention.

Figure 6 is an X-ray diffraction spectrum of the mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine of the present invention.

Figure 7 is an X-ray diffraction spectrum of the mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine of a sample outside the present invention.

Figure 8 is an X-ray diffraction spectrum of the mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine of a sample outside the present invention.

Brief description of part numbers

- | | |
|-----------|-----------------------------|
| 1 | Electroconductive substrate |
| 2 | Charge generation layer |
| 3 | Charge transport layer |
| 4, 4', 4" | Photosensitive layer |
| 5 | Intermediate layer |

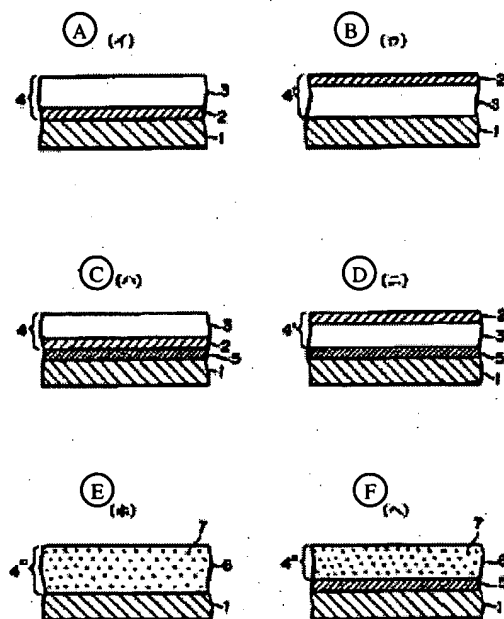


Figure 1

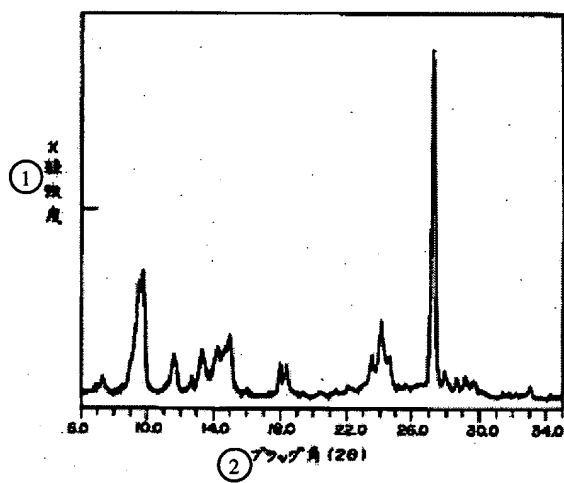


Figure 2

Key: 1 X-ray intensity
2 Bragg angle.

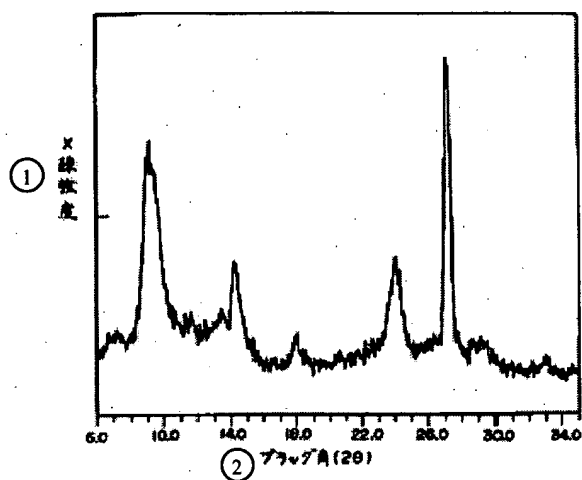


Figure 3

Key: 1 X-ray intensity
2 Bragg angle

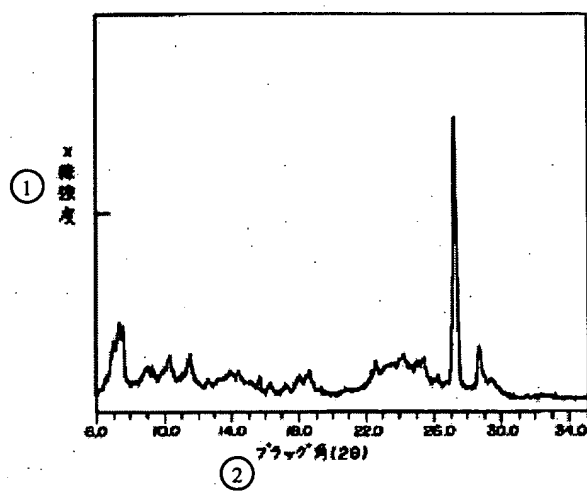


Figure 4

Key: 1 X-ray intensity
2 Bragg angle

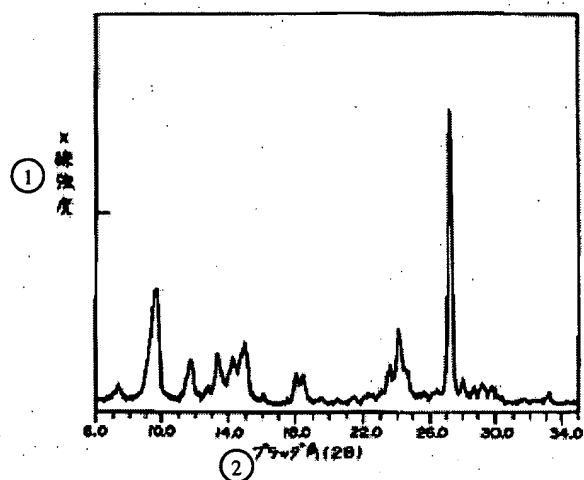


Figure 5

Key: 1 X-ray intensity
2 Bragg angle

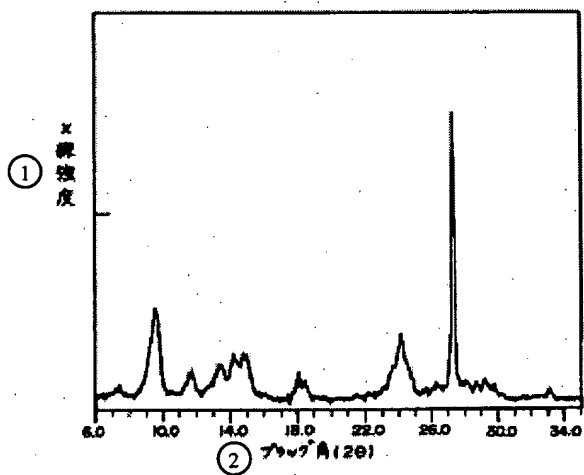


Figure 6

Key: 1 X-ray intensity
2 Bragg angle

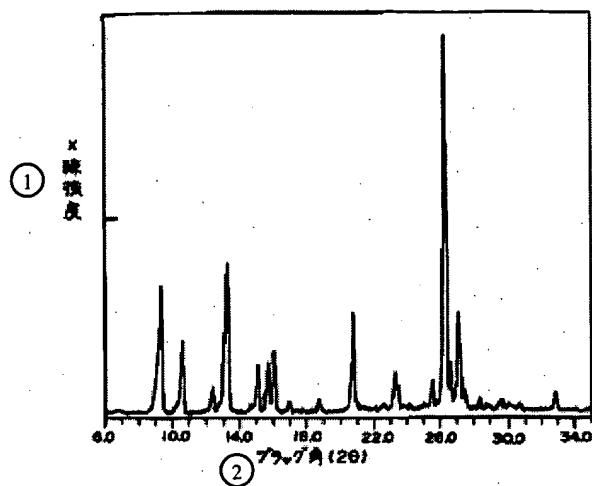


Figure 7

Key: 1 X-ray intensity
2 Bragg angle

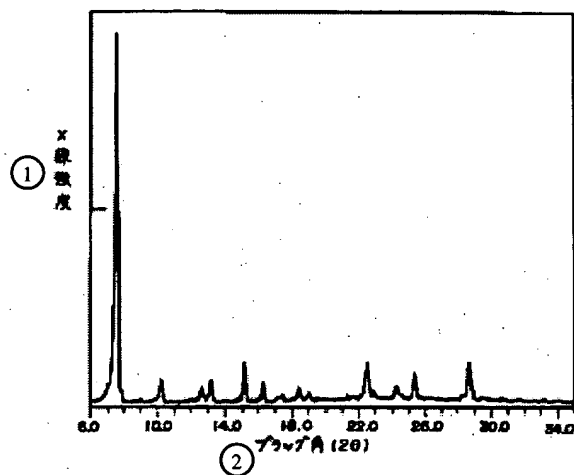


Figure 8

Key: 1 X-ray intensity
2 Bragg angle

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.